

Influence de la topologie et de la fonctionnalisation sur les propriétés d'adsorption d'eau

Dans ce chapitre, je me suis intéressée aux propriétés d'adsorption d'eau des ZIFs, ou *Zeolitic Imidazolate Frameworks*. Les ZIFs constituent une sous-famille de MOF topologiquement isomorphes aux zéolithes et présentent des propriétés d'adsorption intéressantes. De plus, elles possèdent une stabilité thermique et chimique importante et ont donc naturellement été proposées pour des applications industrielles. Les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont directement liées à leurs caractéristiques intrinsèques telles que la structure du matériau (topologie et géométrie) et la nature chimique de la surface interne mais aussi à la présence de molécules pré-adsorbées dans les pores telles que des traces de solvants (*i.e.* polluants) impactant généralement négativement les capacités d'adsorption. L'une des molécules polluantes les plus fréquemment rencontrées est l'eau car elle est naturellement présente dans l'air humide ambiant. La présence d'eau dans les pores influence d'une part les propriétés d'adsorption mais aussi la stabilité du matériau. L'affinité d'un matériau pour l'eau est donc une donnée importante permettant d'orienter le choix du matériau en fonction de l'application souhaitée. J'ai étudié, par simulation moléculaire, le comportement en présence d'eau de sept matériaux de topologie et de nature chimique différentes afin de rationaliser l'influence de ces paramètres sur les interactions eau-matériau. J'ai alors montré comment la fonctionnalisation du ligand organique permet de moduler l'hydrophobicité de ces matériaux hybrides. La première partie de ce chapitre donne un aperçu des principaux travaux de la communauté sur la stabilité des MOFs en présence d'eau et les propriétés d'adsorption d'eau de ces matériaux. Ensuite, les résultats de ce travail de thèse seront présentés. Et enfin, je mettrai en perspective les résultats obtenus avec des travaux précédents portant sur d'autres matériaux nanoporeux afin d'apporter une vision générale de l'évolution des propriétés d'adsorption d'eau.

Cette étude a conduit à une publication dans *Phys. Chem. Chem. Phys.* [221]. Une partie de cette étude a été réalisée dans le cadre du stage de L3 d'Alexy Freitas de Jésus, que j'ai encadré (mai–juillet 2013).

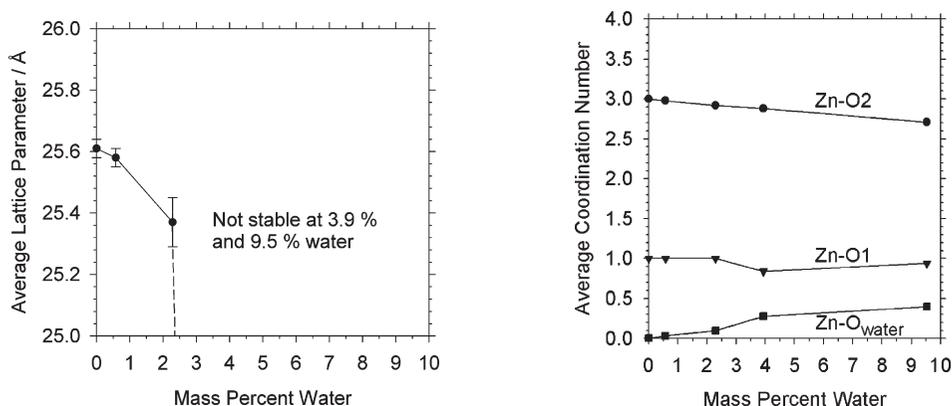


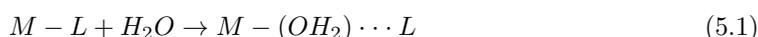
Figure 5.1 : À gauche : Évolution du paramètre de maille de la MOF-5 en fonction de la charge en eau à 300 K. À droite : Évolution du nombre de coordination des cations Zn^{2+} avec l'augmentation de la quantité en eau adsorbée dans la MOF-5. Lorsque les oxygènes de l'eau (O_{water}) entrent dans la sphère de coordination des centres métalliques, le nombre de liaisons entre les cations métalliques et les oxygènes centraux inorganiques (O1) et ceux des ligands organiques (O2) diminue.[224]

5.1 Les MOFs et l'eau

5.1.1 Stabilité en présence d'eau

L'influence de l'eau sur la morphologie structurale et les propriétés des MOFs est désormais bien documentée dans la littérature.[222, 223] La première étude théorique s'intéressant aux interactions entre les molécules d'eau et la structure de la MOF-5 a été reportée par Greathouse *et al.* en 2006.[224] Ce travail, basé sur des calculs de dynamique moléculaire, a permis de caractériser l'instabilité du matériau en présence de vapeur d'eau. La figure 5.1 (à gauche) présente l'évolution du paramètre de maille du matériau en fonction du pourcentage en masse d'eau (de 0 à 10%). Pour un faible remplissage en eau (jusqu'à 2.3%) la MOF-5 est stable, bien que l'on observe une modification de sa structure (diminution du paramètre de maille). Au-delà d'une quantité d'eau adsorbée de l'ordre de 3.9%, le matériau s'effondre. L'instabilité de la MOF-5 en présence d'une certaine quantité d'eau ($\geq 4\%$) s'explique par l'attaque des molécules sur les atomes de Zn des clusters métalliques. En effet, comme représenté sur la figure 5.1 (à droite) pour un remplissage en eau supérieur à 2% on observe que certains atomes d'oxygène de l'eau entrent dans la première sphère de coordination des cations métalliques Zn^{2+} , entraînant alors la rupture de certaines liaisons Zn-O1 et Zn-O2 de la structure et, par voie de conséquence, la dégradation du matériau.

Low *et al.* ont étudié la stabilité hydrothermale de certaines MOFs à partir d'une étude couplant des expériences de *high throughput* et des calculs quantiques.[34] Ce travail suggère que la force de la liaison entre le cluster métallique et le ligand organique pontant est une propriété clef qui détermine l'hydrostabilité des MOFs. La réaction d'hydratation d'une MOF caractérise l'insertion d'une molécule d'eau entre un cation métallique M et un ligand L et peut conduire au déplacement d'un ligand :



L'hydrolyse correspond à la réaction de rupture de la liaison $M - L$ qui entraîne la dissociation

de la molécule d'eau. L'anion hydroxyde se lie alors au cation métallique et le proton au ligand organique :



À partir d'une approche quantique qui permet de décrire les ruptures de liaisons et donc la réaction d'hydrolyse, Low *et al.* ont étudié la stabilité hydrothermale de la MOF-5 ou IRMOF-1, de la MIL-101, -110, -53, HKUST-1, ZIF-8, MOF-74 et MOF-508. Ils ont alors considéré un fragment représentatif de la maille élémentaire de chaque matériau pour garder un coût de calcul raisonnable. Pour chaque matériau, la variation d'énergie liée au déplacement du ligand et à la réaction d'hydrolyse, ainsi que l'énergie d'activation de la réaction, ont été calculées. La figure 5.2 présente les géométries des réactifs, des états de transition et des produits pour les réactions de déplacement des ligands de l'IRMOF-1, de la HKUST-1, de la MIL-101 et de la ZIF-8. On observe alors que dans l'état de transition le mode de coordination du ligand carboxylate change (de η^2 à η^1), libérant ainsi un site de coordination sur le métal. La molécule d'eau se lie ensuite au centre métallique et forme une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène du ligand carboxylate déplacé.

La carte présentée sur la figure 5.3 donne une vue d'ensemble de la stabilité hydrothermale des MOFs étudiées. La ZIF-8 apparaît comme le matériau présentant la meilleure stabilité hydrothermale (350 °C et 50 % d'humidité) par comparaison aux autres MOFs. La MOF-74 et la MIL-101(Cr) présentent également une bonne stabilité en présence d'eau et à température ambiante. On remarque que l'énergie d'activation de la ZIF-8 est la plus élevée (55 kcal.mol⁻¹), ce qui est dû au fait que le déplacement d'un des ligands imidazolates nécessite la rupture de la liaison $M - L$ (coordination de type η^1). La liaison métal-carboxylate peut au contraire être maintenue pendant la réaction de déplacement du ligand, c'est le cas des autres MOFs qui ont des énergies d'activation plus faibles. Bien que les auteurs trouvent une corrélation qualitative entre l'énergie d'activation du déplacement d'un ligand organique par une molécule d'eau et la stabilité déterminée expérimentalement, cette étude reste limitée car elle part d'un mécanisme présumé (le déplacement d'un ligand par l'eau). Par ailleurs, cette étude énergétique néglige les effets de température (étude à 0 K) et ne tient pas compte de l'entropie du système. De plus, elle ne considère qu'une seule molécule d'eau et ne permet pas l'étude des étapes précédentes et suivantes du mécanisme d'hydratation.

Outre la fonctionnalité chimique des ligands organiques, d'autres facteurs entrent également en jeu dans la stabilité hydrothermale d'un matériau tels que le mode de coordination et l'état d'oxydation du centre métallique, la taille des pores et l'interpénétration du réseau. Ainsi, un matériau constitué par des centres métalliques de coordination octaédriques sera nettement plus stable qu'un matériau formé par des clusters métalliques tétraédriques, pour des raisons stériques. C'est notamment le cas de la Zn-MOF-74, qui possède une stabilité à l'eau beaucoup plus importante que l'IRMOF-1. De plus, le matériau sera d'autant plus stable à l'eau que la charge du métal (ou la charge globale du cluster métallique) sera élevée.

Plus récemment, une étude de dynamique moléculaire *ab initio* menée au sein de l'équipe en 2012 par Marta De Toni a permis d'élucider le mécanisme d'hydratation responsable de l'instabilité de l'IRMOF-0h en présence d'eau.[33] Le mécanisme d'hydratation de l'IRMOF-0h, présenté sur la figure 5.4, se décompose en deux étapes : une première attaque d'une molécule d'eau sur l'un des cations de zinc qui devient hydraté (état B) et ensuite, en présence d'au moins quatre molécules d'eau, l'ouverture d'un des ligands coordonnés à ce même atome métallique, qui engendre la formation d'un autre état labile (état C). Cette étude a également permis de mettre en évidence un effet collaboratif des molécules adsorbées et par conséquent, la nécessité de prendre en compte plus qu'une seule molécule d'eau pour étudier le phénomène d'hydratation des MOFs. Ces résultats montrent également comment la MOF-5 peut être à la fois hydrophobe et instable

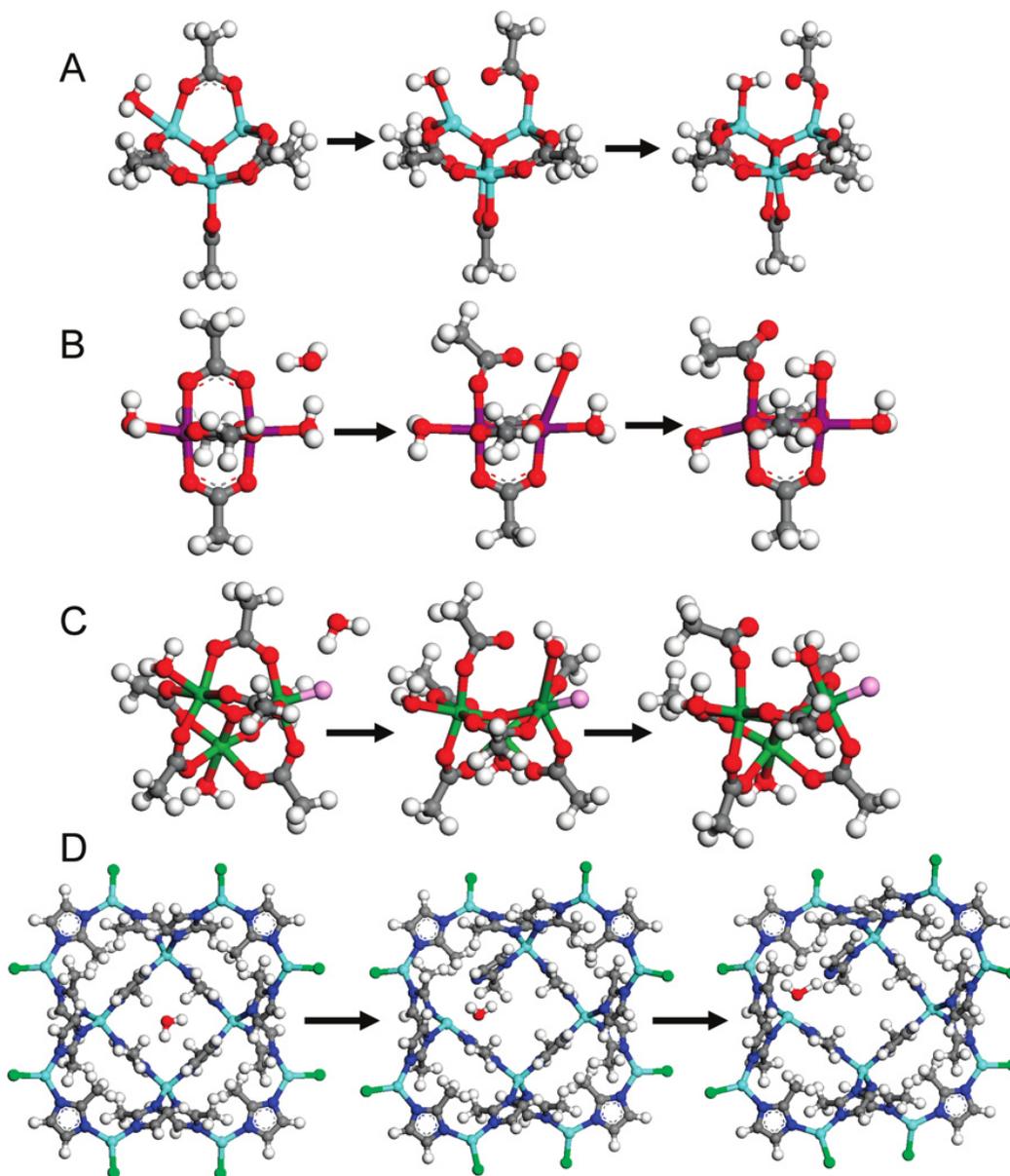


Figure 5.2 : Réaction de déplacement du ligand organique dans l'IRMOF-1, la HKUST-1, la MIL-101 et la ZIF-8. Pour chaque matériau, les trois structures correspondent (de gauche à droite) à l'état initial hydraté, à l'état de transition et au produit. Les carbones sont représentés en gris, les oxygènes en rouge, les hydrogènes en blanc, les zincs en bleu clair, les cuivres en violet, les chromes en vert foncé, les fluorés en rose et les azotes en bleu. Cette figure est issue de la référence [34].

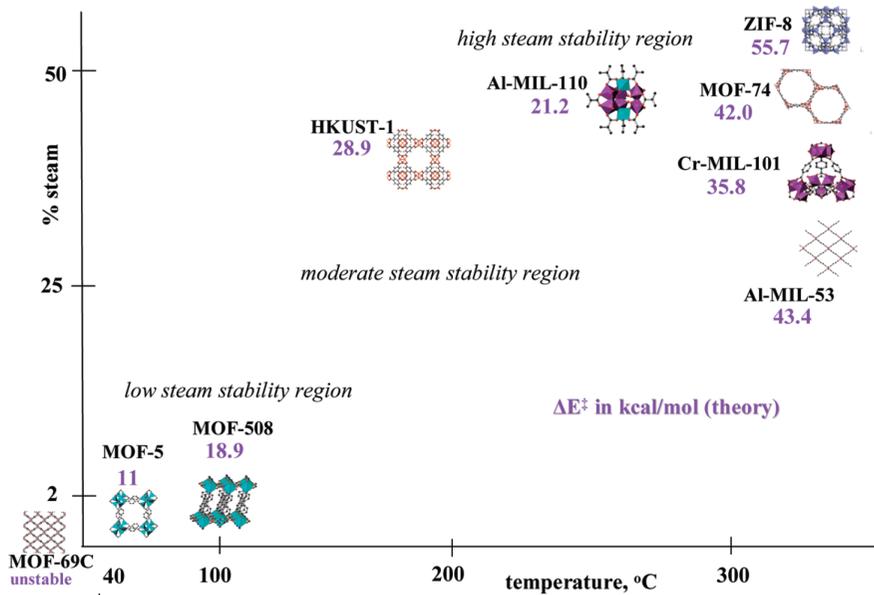


Figure 5.3 : Carte de stabilité hydrothermale de plusieurs MOFs. L'énergie d'activation du déplacement du ligand par une molécule d'eau est reportée en violet pour chaque matériau.[34].

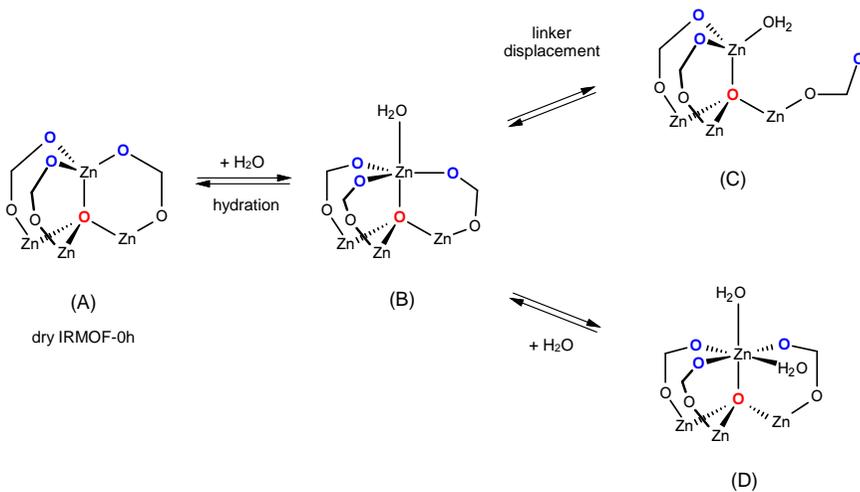


Figure 5.4 : Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse de l'IRMOF-0h qui se fait en deux étapes.[33]

en présence d'eau. Cependant, les dynamiques moléculaires sont effectuées dans l'ensemble (N, V, T) , le matériau est alors contraint de garder son volume constant. Des simulations dans l'ensemble (N, P, T) , bien que beaucoup plus coûteuses en temps de calcul, auraient été plus adaptées pour décrire l'effondrement de la structure en présence d'eau. Une méthodologie a très récemment été mise en place par l'équipe pour décrire la flexibilité et le changement de structure des *Soft Porous Crystals* afin de pouvoir décrire la dégradation des matériaux de la famille MIL-53 en présence d'eau et ainsi d'étudier leur stabilité hydrothermale.[138]

5.1.2 L'adsorption d'eau dans les MOFs

Les études d'adsorption d'eau dans les MOFs permettent d'estimer le caractère hydrophobe et donc la stabilité hydrothermale de ces matériaux. Toutefois, avant de vous présenter les quelques études reportées dans la littérature, j'aimerais revenir sur le concept d'*hydrophobicité*. Une surface *hydrophobe* est une surface dont l'interaction avec les molécules d'eau est faiblement attractive comparée à celle qui s'établit entre les molécules d'eau du *bulk*. Par exemple, l'interaction entre une molécule d'eau et une surface de graphite est faible car la molécule d'eau ne peut pas établir de liaisons hydrogène avec les atomes de carbone de la surface. Dans la littérature, beaucoup d'études se sont intéressées au phénomène d'hydratation des cavités hydrophobes tels que les nanotubes de carbone, les cages de fullerènes ou les canaux biologiques.[225, 226, 227, 228, 229] Dans ce paragraphe, je présenterai de manière non-exhaustive les travaux expérimentaux et théoriques publiés dans la littérature, caractérisant les propriétés d'adsorption d'eau des MOFs.

Si l'étude de l'adsorption de gaz tels que le CO_2 , le CH_4 , le dihydrogène ou les alcanes dans les MOFs est assez largement rapportée dans la littérature, il existe peu d'informations concernant les propriétés d'adsorption d'eau dans ces matériaux. Küsgens *et al.* ont publié en 2009 une étude expérimentale sur l'adsorption d'eau dans cinq MOFs différentes : la HKUST-1, la DUT-4, la ZIF-8, la MIL-100(Fe) et la MIL-101.[230] Les isothermes d'adsorption mesurées à 298 K pour ces matériaux sont présentées sur la figure 5.5. Ils ont également étudié les effets de température et déterminé les chaleurs isostériques d'adsorption. L'isotherme d'adsorption d'eau de la HKUST-1 présente deux marches dans la gamme de pression $P/P^0 = 0.1 - 0.3$, indiquant qu'il existe deux sites d'adsorption d'eau distincts dans ce matériau. Le phénomène d'adsorption se fait alors en deux étapes. Tout d'abord, l'eau remplit les cavités les plus hydrophiles en se coordonnant aux cations métalliques de cuivre, ensuite les cavités les plus petites de nature hydrophobes se remplissent. On observe une hystérèse étroite due à la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Toutefois, certaines molécules liées par chimisorption aux cations métalliques Cu^{2+} ne se désorbent pas à basse pression. Des expériences ont également montré que la structure du matériau s'effondre sous immersion dans l'eau pendant 24 h à 323 K.

La DUT-4 présente un caractère fortement hydrophobe : l'adsorption de l'eau commence seulement autour de $P/P^0 = 0.4$. Il n'y a pas de sites de coordination métalliques libres car tous les cations d'aluminium sont liés aux atomes d'oxygène de la structure. De plus, les ligands dérivés du naphthalène contribuent à l'hydrophobicité de la surface interne de ce matériau. Comme pour la HKUST-1, à haute pression, la quantité d'eau adsorbée augmente par condensation capillaire. Des expériences de diffraction de rayons X ont également montré que la DUT-4 n'est pas stable au contact de l'eau (cela explique aussi l'allure différente de la branche de désorption qui chute en-dessous de celle d'adsorption).

La MIL-100(Fe) est le seul matériau étudié présentant une porosité hiérarchique (micropores et mésopores). L'isotherme d'adsorption présente deux marches, respectivement à $P/P^0 = 0.3$

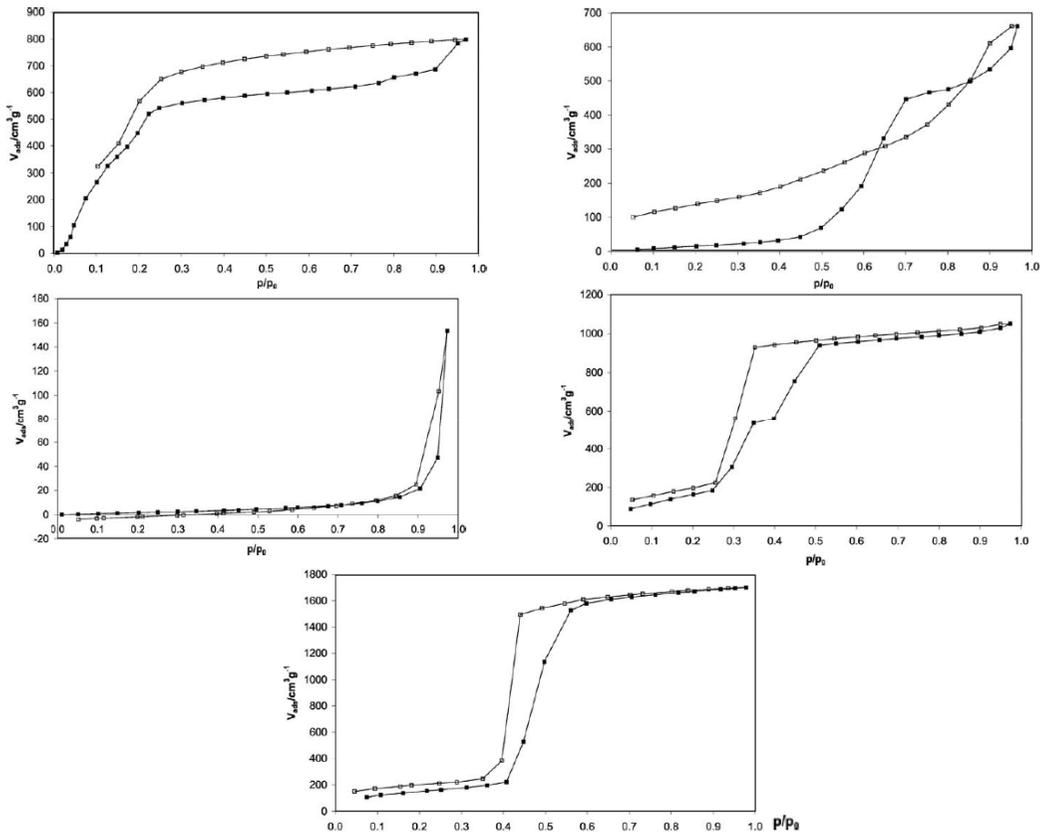


Figure 5.5 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) de l'eau à 298 K de la HKUST-1, la DUT-4, la ZIF-8, la MIL-100(Fe) et la MIL-101 (de gauche à droite et de haut en bas).[230]

et $P/P^0 = 0.4$, et la quantité maximale adsorbée à saturation est atteinte à $P/P^0 = 0.5$. On observe d'abord le remplissage des plus petites cavités (25 Å) puis celui des plus grandes (29 Å). Ce matériau étant synthétisé par voie hydrothermale (*i.e.* avec l'eau comme solvant) il présente une grande stabilité en présence d'eau.

La MIL-101 présente, comme la MIL-100(Fe), des mésopores, mais de plus grande taille. Par conséquent, l'adsorption se fait à une pression plus élevée (*i.e.* $P/P^0 = 0.4$), mais en une seule étape. En effet, les deux types de cavités présentent un caractère hydrophobe similaire. La MIL-101 est donc également très stable en présence d'eau.

L'isotherme d'adsorption de la ZIF-8 indique le caractère fortement hydrophobe de ce matériau. En effet, on observe une faible quantité d'eau adsorbée puis un phénomène de condensation pour une pression proche de la saturation (P^0). La ZIF-8 présente donc une grande stabilité chimique en présence d'eau. De plus, aucune modification structurale de la ZIF-8 n'a été observée sous immersion dans l'eau liquide pendant 24 h à 323 K.

La remarquable stabilité hydrothermale de la ZIF-8 a également été reportée par Cousin Saint Remi *et al.* [231]. Guillaume Ortiz *et al.* ont étudié les performances énergétiques de la ZIF-8 par des expériences d'intrusion-extrusion d'eau sous pression.[232] Ils ont alors montré que les cycles d'intrusion-extrusion d'eau sont réversibles dans la gamme de pression 15–35 MPa, la ZIF-

8 présente un comportement d'amortisseur : il restaure environ 85% de l'énergie emmagasinée et en dissipe 15% (figure 5.6). Zhang *et al.* ont mené une étude sur l'impact de la nature hydrophobe de la ZIF-8 sur ses capacités de séparation d'un mélange éthanol/eau et ont montré que la ZIF-8 présente une bonne sélectivité d'adsorption vis-à-vis de ce mélange.[233] L'adsorption d'eau dans d'autres matériaux de la famille des ZIFs a également été étudiée, notamment par Lively *et al.*, qui ont montré que comme la ZIF-8, la ZIF-71 présente un caractère hydrophobe et adsorbe de très petites quantités d'eau pour $P/P^0 < P^0$. [234] Une étude expérimentale d'adsorption d'eau et d'alcool dans la ZIF-8, la ZIF-71 et la ZIF-90 a récemment été publiée par Zhang *et al.*[235] Ces auteurs ont montré que l'isotherme d'adsorption de la ZIF-90 présente une marche avec une saturation (18 mmol/g) pour $P/P^0 \simeq 0.4$ et confirmé le caractère fortement hydrophobe de la ZIF-8 et de la ZIF-71 (figure 5.7).

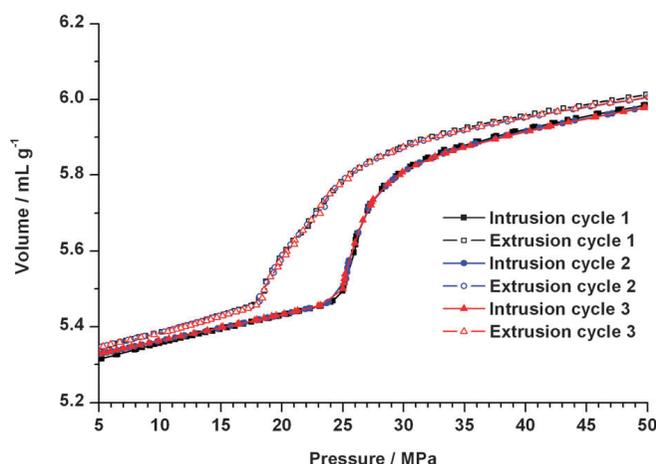


Figure 5.6 : Courbes d'intrusion–extrusion d'eau dans la ZIF-8.[232]

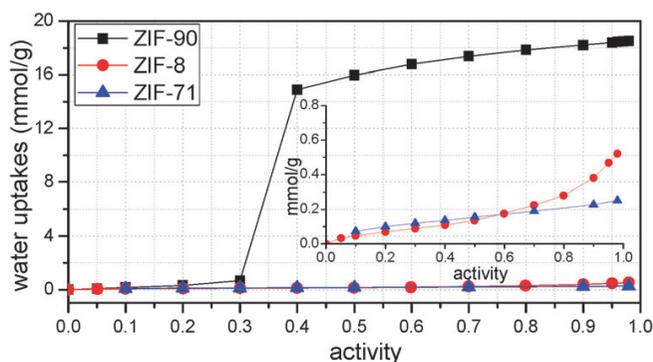


Figure 5.7 : Isothermes d'adsorption de l'eau à 308 K de la ZIF-8, la ZIF-71 et la ZIF-90.[235]

Biswal *et al.* ont reporté la synthèse d'une ZIF au cobalt, la CoNiM, de topologie RHO présentant une stabilité à l'eau importante. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau dans ce matériau sont présentées sur la figure 5.8.[236] La branche d'adsorption est caractéristique d'un matériau hydrophile avec une marche pour $P/P^0 \simeq 0.4$. Cependant, bien que des expériences de diffraction des rayons X prouvent la stabilité de la CoNiM en présence d'eau, la branche de désorption est non-réversible avec une quantité d'eau non désorbée à basse pression.

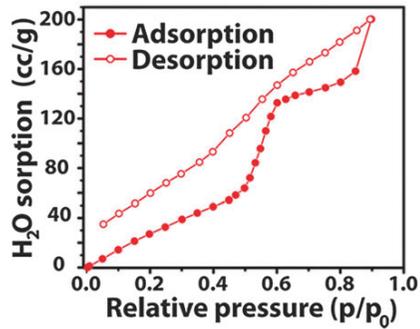


Figure 5.8 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'eau de la CoNIm (RHO) mesurées à 293 K.[236]

L'adsorption de l'eau dans les ZIFs a également attiré l'attention des théoriciens. Nalaparaju *et al.* ont publié en 2010 une étude par simulation moléculaire de l'adsorption d'eau dans la ZIF-71 hydrophobe et dans la Na-rho-ZMOF hydrophile (MOF anionique présentant des cations extra-charpentes Na^+).[237] La famille des ZMOFs, synthétisée par Eddaoudi *et al.*, présente des caractéristiques proches de celles des zéolithes.[238] Leur nature anionique et la présence de cations mobiles extra-charpentes leur confèrent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications industrielles telles que le stockage d'hydrogène et les échanges ioniques.[239] Ces matériaux présentent une remarquable stabilité en présence d'eau et de solvants organiques. À basse pression, les molécules d'eau s'adsorbent préférentiellement au niveau des cations Na^+ , puis à la surface des cavités, puis dans les cages α . Ces résultats confirment le caractère hydrophobe de la ZIF-71 qui présente, selon la classification de l'IUPAC, une isotherme de type V avec une large boucle d'hystérèse (8-25 kPa) en phase liquide et pas d'adsorption notable en phase gaz. Amrouche *et al.* ont également étudié l'adsorption d'eau dans une série de ZIFs, et à partir de simulation moléculaire et d'une approche QSPR, ils proposent d'utiliser la chaleur d'adsorption et la constante de Henry comme descripteurs pour déterminer la nature hydrophobe ou hydrophile des ZIFs.[240] Néanmoins, cette étude ne couvre que le comportement dans la limite $P \rightarrow 0$ (basse pression).

5.1.3 Hétérogénéité de la surface interne : le cas des zéolithes

Des travaux sur les matériaux hydrophobes ont mis en évidence que toutes les cavités hydrophobes présentent des surfaces hétérogènes (chimiquement, géométriquement ou électroniquement). [241, 242, 243] Une étude menée au sein de l'équipe en 2008 par Fabien Caillez [244] a permis de comprendre l'influence de l'hétérogénéité de la surface interne de la zéolithe silicalite-1 sur ses propriétés d'adsorption d'eau. Il a notamment étudié l'effet du taux de défauts hydrophiles (groupements silanols) introduits à la surface de la zéolithe. L'énergie d'interaction entre une molécule d'eau et la surface interne du matériau ne présentant pas de défauts hydrophiles est de -17 kJ.mol^{-1} alors qu'elle est de -42 kJ.mol^{-1} pour deux molécules d'eau dans le *bulk*. L'introduction de défauts hydrophiles à la surface interne de la silicalite-1 a pour effet d'augmenter son caractère hydrophile : l'interaction eau-zéolithe est donc d'autant plus favorable. Deux types de défauts peuvent être considérés, les défauts *forts* pour lesquels l'énergie d'interaction eau-zéolithe est supérieure à celle établie entre deux molécules d'eau et au contraire les défauts *faibles*.

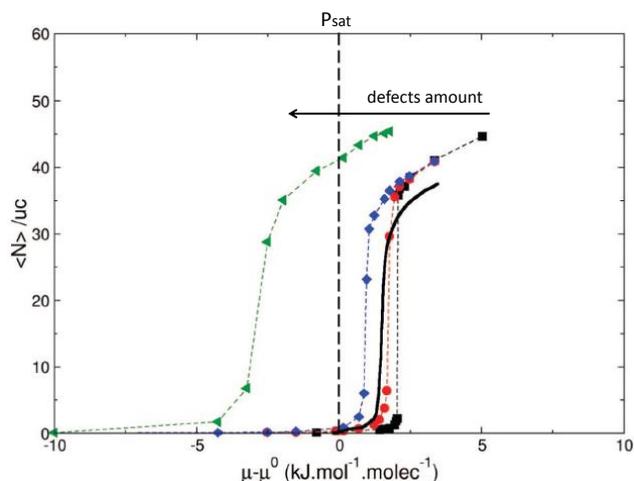


Figure 5.9 : Isothermes d'adsorption d'eau dans la silicalite-1 dans le cas de défauts hydrophiles faibles à 300 K obtenues par simulations GCMC (matériau idéal en noir, 1 défaut par maille en rouge, 4 défauts par maille en bleu et 12 défauts par maille en vert). En trait plein est représentée l'isotherme expérimentale. Cette figure est tirée de [244]

La figure 5.9 présente les isothermes d'adsorption d'eau dans la silicalite-1 contenant des défauts *faibles*. Les isothermes sont de type V, la zéolithe garde donc son caractère hydrophobe quelle que soit la quantité de défauts hydrophiles introduits. Pour des valeurs faibles du potentiel chimique, il n'y a pas d'adsorption car les interactions entre les molécules d'eau du *bulk* sont beaucoup plus fortes que celles entre l'eau et la zéolithes. On observe une adsorption soudaine des molécules d'eau dans le matériau qui peut se produire, en fonction de la concentration en défauts, pour des valeurs du potentiel chimique μ supérieure ou inférieure au potentiel chimique de saturation μ_0 ($P/P_0 = 1$). Pour un taux de défauts de 1 à 4 par maille de matériau, la condensation de l'eau se produit au-delà de la pression de saturation de l'eau, comme dans le cas du système sans défauts. Par contre, pour un nombre de défauts de l'ordre de 12 par maille, la condensation intervient en-dessous de la pression de saturation de l'eau. Le mécanisme d'hydratation du matériau présentant des défauts *faibles* se fait par nucléation homogène comme dans le cas du matériau idéal. La présence des défauts *faibles* permet de rendre le matériau localement plus attractif et conduit donc à un décalage de la transition de condensation. Le matériau reste néanmoins globalement hydrophobe.

La figure 5.10 présente les isothermes d'adsorption de la silicalite-1 contenant des défauts hydrophiles *forts*. En fonction de la concentration de ces défauts, l'allure de la courbe est différente, et passe progressivement du type V (pas de défauts) au type IV (1 à 4 défauts). L'isotherme du matériau présentant 12 défauts par maille a une forme très proche du type I. En présence de défauts *forts* (même en petite quantité) et à basse pression, les molécules d'eau s'adsorbent dans le matériau. La transition vapeur-liquide est d'autant plus nette et à potentiel chimique élevé que le nombre de défauts forts par maille est faible. Dans ce cas, l'interaction eau-zéolithe est plus forte que celle entre les molécules d'eau du *bulk*. Pour les matériaux contenant 1 à 4 défauts par maille, la nucléation est hétérogène et commence à très basse pression. Les molécules d'eau s'adsorbent d'abord sur la surface des pores au niveau des défauts hydrophiles. Puis, à plus haute pression, des agrégats de molécules d'eau (3 à 4 molécules) se forment autour de celles pré-adsorbées sur les défauts (phénomène de pré-condensation). Ces agrégats de molécules agissent alors comme des germes de condensation et fusionnent entre eux jusqu'à former une

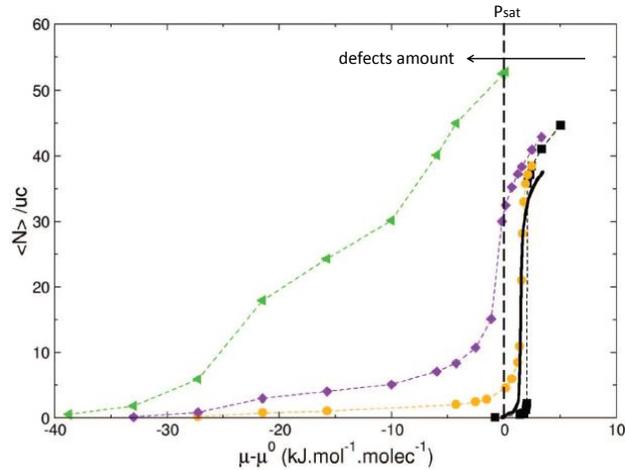


Figure 5.10 : Isothermes d'adsorption d'eau dans la silicalite-1 dans le cas de défauts hydrophiles forts à 300 K obtenues par simulations GCMC. En pointillés noir est tracée celle correspondante au cas idéal (absence de défauts), en jaune à 1 défaut par maille, en violet à 4 défauts par maille et en vert à 12 défauts par maille. En trait plein, l'isotherme expérimentale. Cette figure est tirée de [244].

phase liquide homogène (remplissage soudain du pore). La surface du matériau devient hétérogène car elle garde son caractère hydrophobe mais certaines zones sont fortement hydrophiles (autour des défauts forts silanols). Le matériau contenant 12 défauts hydrophiles par maille est totalement hydrophile car les défauts sont très proches. Dans ce cas, l'hydratation se fait de manière homogène car l'énergie d'interaction zéolithe-eau est plus forte que celle entre les molécules d'eau du *bulk* (isotherme d'adsorption proche du type I).

5.2 Les ZIFs étudiées

Ce travail a porté sur l'étude des propriétés d'adsorption d'eau de sept matériaux de la famille des ZIFs. Certains sont connus expérimentalement et d'autres sont hypothétiques. La première structure étudiée est celle de la ZIF-8, $\text{Zn}(\text{mim})_2$ (*mim* = 2-méthylimidazolate) de topologie sodalite (SOD) par analogie avec la nomenclature des zéolithes. La ZIF-8 présente de larges cages sphériques de diamètre 11.6 Å, appelée cage sodalite, séparées par des fenêtres hexagonales (6 ions Zn^{2+}) de plus petite ouverture (≈ 3.4 Å). La structure de topologie SOD est représentée sur la figure 5.11. La ZIF-8 est la ZIF la plus étudiée dans la littérature car elle présente de bonnes performances pour la séparation de mélanges gazeux d'intérêt industriel tel que CO_2/CH_4 et une stabilité thermique, chimique et mécanique importante. De plus, elle est actuellement disponible commercialement et peut facilement être assemblée sous forme de membranes ou de couches minces.

J'ai également étudié la ZIF-90 qui est connue expérimentalement et présente également une topologie SOD. Dans le cas de ce matériau, le ligand imidazolate est fonctionnalisé par un groupement carboxaldéhyde (*ica* = imidazolate-2-carboxylaldéhyde) à la place du groupement méthyle.[245] La SALEM-2, de topologie SOD, est formée par un ligand imidazolate non-substitué.[246] La ZIF-Cl dont le ligand organique est fonctionnalisé par un atome de chlore

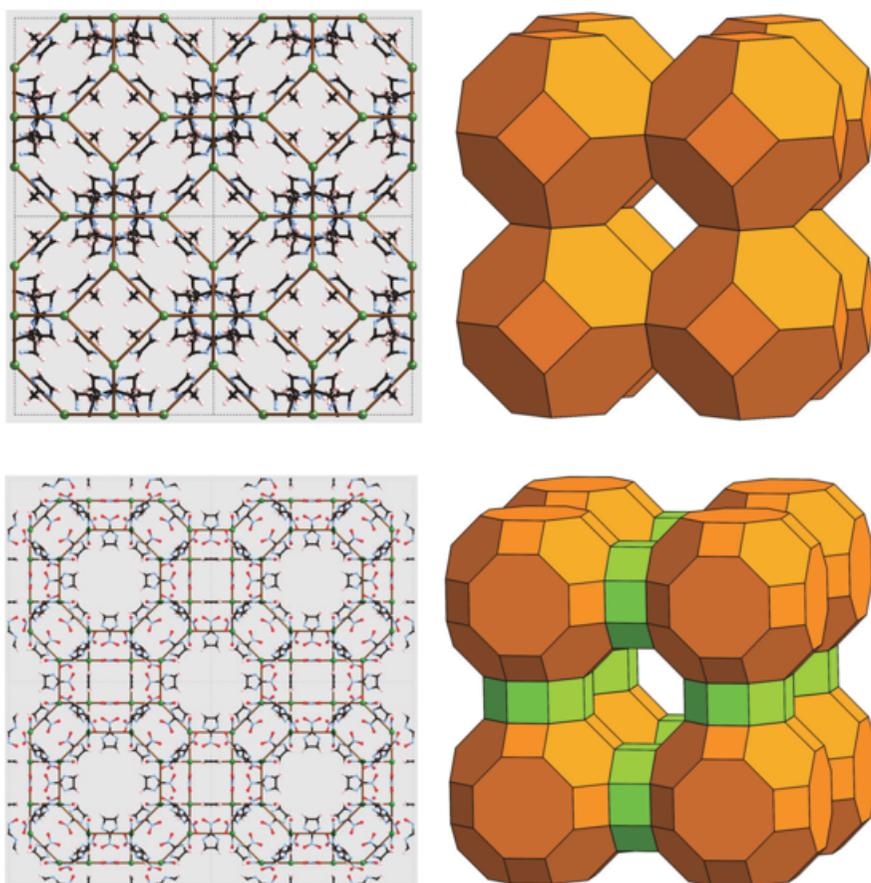


Figure 5.11 : En haut : représentation d'une maille élémentaire de la ZIF-8 (à gauche) et de la topologie sodalite (SOD) (à droite). En bas : représentation de la maille élémentaire de la ZIF-65(RHO) (à gauche) et de la topologie RHO (à droite).

(*cim* = 2-chloroimidazolate).[247] La ZIF-7 qui possède une topologie SOD distordue est formée par un ligand benzimidazole (*bim*).[248] J'ai également inclus dans l'étude deux structures hypothétiques du matériau $\text{Zn}(\text{nim})_2$ (*nim* = 2-nitroimidazolate). La synthèse d'une variante de ce matériau à base de cobalt, CoNIm, de topologie (RHO) a été reportée par Biswal *et al.* [236]. Dans leur étude, ils ont mis en évidence la grande hydrostabilité du matériau de topologie (RHO) comparée à celle du matériau de topologie (SOD). J'ai choisi d'étudier le matériau hypothétique à base de zinc, qui n'est pas connu expérimentalement, de manière à pouvoir comparer ses propriétés d'adsorption avec les autres matériaux à base de Zn de la famille de ZIFs considérée. J'appellerai ces deux matériaux : ZIF-65(SOD) et ZIF-65(RHO), par analogie avec le matériau ZIF-NO₂(Co) de topologie (SOD) décrit par Banerjee *et al.* et appelé ZIF-65.[55] Toutes les ZIFs étudiées ont une topologie SOD à l'exception d'une des structures de la ZIF-65 qui présente une topologie RHO. La topologie RHO possède un grand volume poreux et est construite à partir d'un arrangement cubique de cubo-octaèdres tronqués (colorés en orange sur figure 5.11), appelées cage α , liées entre elles par des prismes octogonaux (8 ions Zn^{2+} , représentés en vert sur la figure 5.11). Les paramètres de maille de tous les matériaux étudiés sont présentés dans le tableau 5.1.

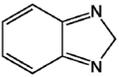
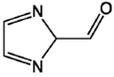
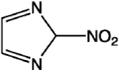
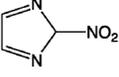
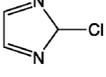
Framework	Linker	Topology	Space group	Unit cell parameters (Å)	Unit cell volume (Å ³)
ZIF-8		SOD	$I\bar{4}3m$	$a = 16.99$	4907.1
ZIF-7		SOD	$R\bar{3}$	$a = 22.22$ $c = 16.08$	6878.2
ZIF-90		SOD	$I\bar{4}3m$	$a = 17.27$	5152.2
ZIF-65 (SOD)		SOD	$I\bar{4}3m$	$a = 17.27$	5152.2
ZIF-65 (RHO)		RHO	$I\bar{4}3m$	$a = 29.03$	24465.3
ZIF-Cl		SOD	$I\bar{4}3m$	$a = 17.13$	5020.7
SALEM-2		SOD	$I\bar{4}3m$	$a = 17.01$	4925.2

Tableau 5.1 : Composition et paramètres cristallographiques des ZIFs étudiées.

Les structures cristallines expérimentales de la SALEM-2 et de la ZIF-Cl ne sont pas disponibles dans la littérature. Je les ai donc construites à la main à partir de la structure de la ZIF-8. J'ai ensuite effectué une minimisation des positions atomiques et des paramètres de maille de chaque structure par DFT (les détails techniques sont présentés dans le paragraphe section 3.1.3).

5.3 Détails techniques

Les isothermes d’adsorption et de désorption d’eau présentées dans la suite ont été calculées à 300 K, dans une large gamme pression, par la méthode Monte–Carlo (MC). Chaque point de ces isothermes correspond à une simulation MC effectuée dans l’ensemble grand canonique (μ , V , T) qui permet de déterminer le nombre de molécules adsorbées par maille de matériau à potentiel chimique μ et température T fixés. Pour chaque simulation, 100 millions de pas Monte–Carlo sont effectués. Nous avons étudié l’intrusion d’eau dans les ZIFs en utilisant la relation potentiel chimique – pression établie par Nicolas Desbiens et présentée dans le paragraphe section 2.2.4 car, au-delà de la pression de vapeur saturante du fluide, la pression ne peut plus être assimilée à la fugacité du gaz. Pour la simulation, les molécules d’eau et la charpente du matériau sont considérées rigides, ce qui en première approximation est valable même s’il est connu que la ZIF-8 par exemple présente, à des températures cryogéniques, une flexibilité locale de sa structure induite par le mouvement des ligands imidazolates.[249, 250] La molécule d’eau est décrite par le modèle non-polarisable TIP4P [251] et contient un centre de force de Lennard-Jones et trois charges électrostatiques (figure 5.12, et tableau 5.2). Les interactions eau–ZIFs sont décrites par un champ de force classique qui inclut l’énergie de répulsion-dispersion, modélisée par un potentiel de Lennard-Jones 6-12, et l’énergie électrostatique, modélisée par des charges localisées sur chaque atome de la structure de la ZIF. Les paramètres de Lennard-Jones et les charges électrostatiques utilisés sont issus du travail de Amrouche *et al.* [252] qui a optimisé les paramètres de Lennard-Jones à partir du champ de force transférable (UFF) (tableau 5.4). Les charges électrostatiques ont quant à elles été déterminées sur la base de calculs quantiques (tableau 5.3). La SALEM-2 n’ayant pas été étudiée par Amrouche *et al.*, nous avons approximé la charge de l’atome d’hydrogène par la charge totale du groupement $-\text{CH}_3$ de la ZIF-8. Nous avons ensuite vérifié que la charge électrostatique de cet atome n’influence que très peu les propriétés d’adsorption et les chaleurs d’adsorption, ce qui est cohérent puisque dans ce matériau hydrophobe ce sont les interactions dispersives qui dominent les interactions eau–ZIF.

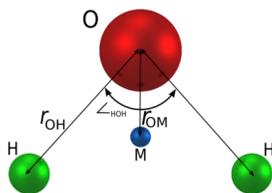
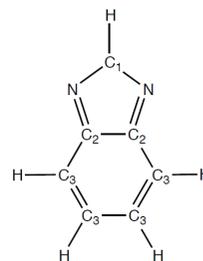
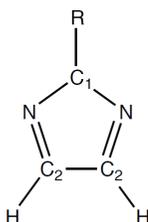


Figure 5.12 : Représentation du modèle rigide TIP4P utilisé pour décrire la molécule d’ H_2O (un centre de force et trois charges partielles).

Les énergies d’interaction H_2O –ZIF ont été pré-calculées en différents points de l’espace et stockées dans des grilles constituées par des cubes de 0.1 \AA de côté, de manière à réduire le temps de calcul. Au cours de la simulation, les valeurs de l’énergie d’interaction et de l’énergie électrostatique en un point quelconque du système sont évaluées par interpolation des points les plus proches de la grille correspondante.

<u>ε (K) σ (Å)</u>					
H₂O 78.03 3.1536					
$r_{\text{O-H}}$	$\widehat{\text{HOH}}$	q (O)	q (H)	q (M)	$r_{\text{O-M}}$
0.9572 Å	104.52°	0	0.52	-1.04	0.15 Å

Tableau 5.2 : Paramètres du modèle TIP4P de l'eau.



	SALEM-2	ZIF-8	ZIF-Cl	ZIF-90	ZIF-65	ZIF-7
Zn	1.10	1.10	0.79	0.85	0.792	Zn 1.10
N	-0.54	-0.54	-0.17	-0.30	-0.12	N -0.465
C₁	0.64	0.64	0.47	0.48	0.45	C₁ 0.39
C₂	-0.08	-0.08	-0.32	-0.20	-0.30	C₂ 0.00
H	0.144	0.144	0.1725	0.14725	0.172	C₃ -0.120
-R	-H	-CH₃	-Cl	-HCO	-NO₂	H 0.094
C	—	-0.67	—	0.30	—	
O	—	—	—	-0.52	-0.53	
H	-0.238*	0.144	—	-0.03	—	
N	—	—	—	—	0.71	
Cl	—	—	-0.23	—	—	

Tableau 5.3 : Charges électrostatiques ponctuelles utilisées. * charge approximée (voir texte).

Atom	ϵ (K)	σ (Å)
Zn	43.084	2.338
N	23.974	3.997
O	20.847	3.118
Cl	78.872	3.516
C	36.483	3.259
H	15.288	2.440

Tableau 5.4 : Paramètres de Lennard-Jones utilisés pour les atomes des ZIFs.

5.4 Les ZIFs hydrophobes

La figure 5.13 présente les isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau dans la ZIF-8 à 300 K. Ces isothermes sont de type V et présentent une large boucle d'hystérèse de 15 MPa à 140 MPa. Dans la phase gazeuse, le matériau n'adsorbe pas de molécules d'eau ce qui confirme la nature hydrophobe de la ZIF-8 reportée par Lively *et al.*[234]. Bien au-delà de la pression de saturation de l'eau (3.8 kPa à 300 K), on observe une marche brutale d'intrusion d'eau. La quantité d'eau adsorbée à saturation correspond à 80 molécules par maille (29.1 mmol/g), ce qui est en très bon accord avec les données expérimentales d'intrusion d'eau publiées par Guillaume Ortiz *et al.*[232] (27.8 mmol/g). On observe également un bon accord pour les pressions d'intrusion et en particulier pour la branche de désorption autour de 20 MPa. Cependant, la largeur de la boucle d'hystérèse obtenue par simulation Monte-Carlo ne peut pas être directement comparée avec celle mesurée expérimentalement par Guillaume Ortiz *et al.* car elles ne rendent pas compte du même phénomène physique. Bien que dans les deux cas, le phénomène d'hystérèse soit dû à la métastabilité de la phase vide et de la phase remplie du matériau dans cette gamme de pression, il dépend de facteurs différents. Expérimentalement, cette hystérèse est liée à la cinétique d'adsorption et dépend alors des paramètres de mesure expérimentaux (temps d'acquisition, incrément de pression, ...) tandis que dans le cas des simulations GCMC elle dépendra essentiellement de la convergence du calcul et donc du nombre de pas effectués et des mouvements Monte-Carlo et biais choisis.

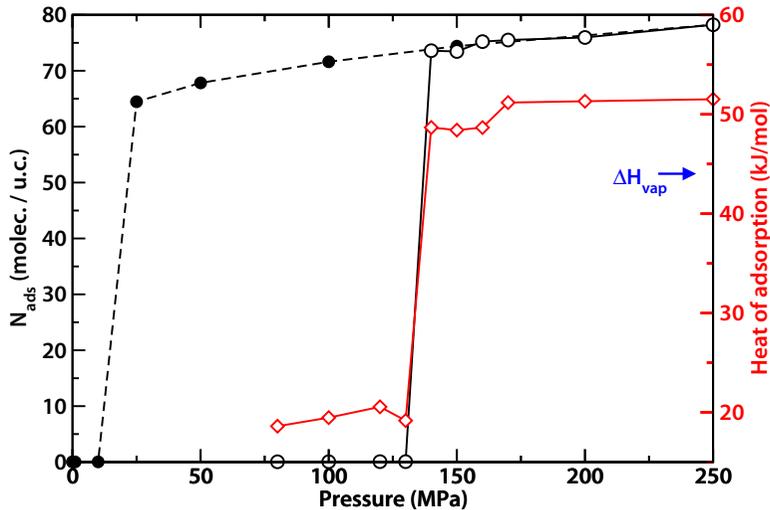


Figure 5.13 : Isothermes d'adsorption (symboles blancs) et de désorption (symboles noir) de l'intrusion d'eau dans la ZIF-8 à 300 K. La courbe rouge représente les chaleurs isostériques d'adsorption et la flèche bleue indique l'enthalpie de vaporisation de l'eau *bulk* à 300 K.

Nous avons déterminé la chaleur isostérique d'adsorption à partir des fluctuations de l'énergie intermoléculaire et du nombre de molécules adsorbées (figure 5.13, courbe en rouge). Nous avons également calculé l'enthalpie d'adsorption de la première molécule adsorbée dans la ZIF-8 qui est de l'ordre de 15.5 kJ/mol, ce qui est nettement plus faible que l'enthalpie de vaporisation de l'eau (44 kJ/mol pour le modèle TIP4P à 300 K). L'analyse de ces deux grandeurs énergétiques nous permet de justifier la nature hydrophobe de la ZIF-8. Après l'intrusion d'eau dans la structure du matériau, pour $P > 140$ MPa, la chaleur isostérique d'adsorption est de l'ordre de $\simeq 52$ kJ/mol, indiquant que la phase adsorbée est dense et que les interactions entre les

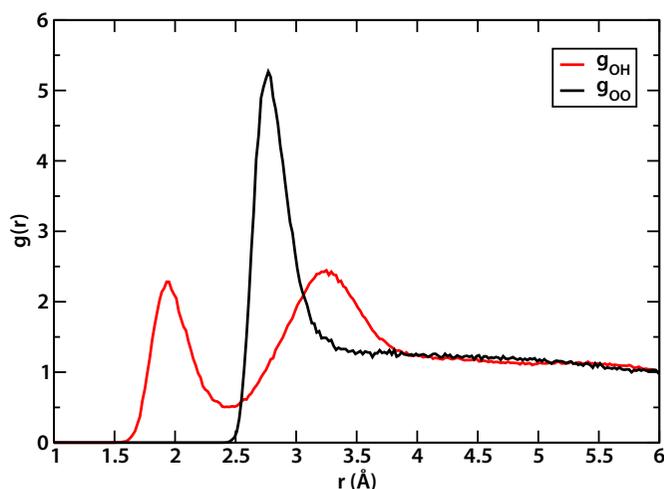


Figure 5.14 : Fonctions de distributions radiales de paires O-O (en noir) et OH (en rouge) des molécules d'eau adsorbées dans la ZIF-8 à 250 MPa.

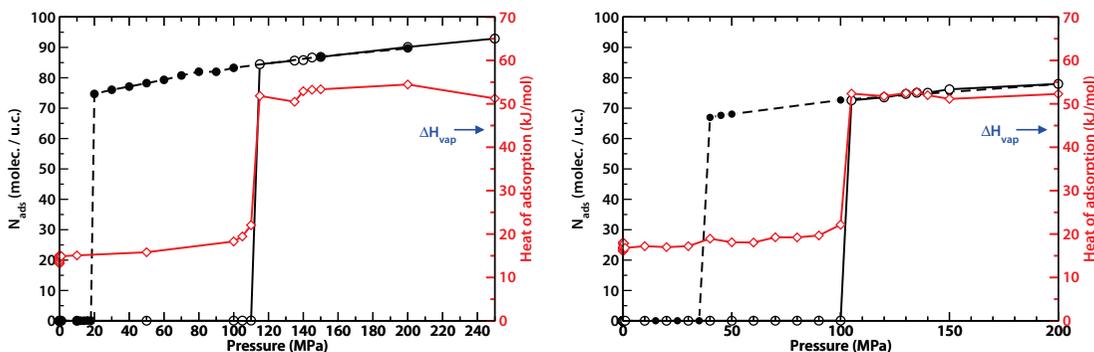


Figure 5.15 : Isothermes d'adsorption (symboles blancs) et de désorption (symboles noir) de l'intrusion d'eau à 300 K dans la SALEM-2 et la ZIF-Cl respectivement à gauche et à droite. La courbe rouge représente les chaleurs isostériques d'adsorption et la flèche bleue indique l'enthalpie de vaporisation de l'eau *bulk* à 300 K.

molécules d'eau adsorbées sont fortes. Nous avons alors caractérisé la structure de l'eau adsorbée à saturation ($P = 250$ MPa) dans les pores de la ZIF-8 en calculant les fonctions de distribution radiale des paires O-O et O-H (figure 5.14). On observe un ordre à courte distance similaire à celui de l'eau liquide *bulk*, avec la présence d'un premier pic O-O à une distance de 2.8 \AA qui correspond à la distance entre les atomes d'oxygène des deux molécules d'eau impliquées dans la liaison hydrogène. Cependant, contrairement à l'eau liquide, il n'y a pas d'ordre à longue distance (pas de second pic) en raison des effets de volume exclu du matériau.[253] La fonction de distribution radiale de paire O-H présente, tout comme celle de l'eau liquide, deux pics distincts à $d \simeq 1.9 \text{ \AA}$ et $d \simeq 3.2 \text{ \AA}$, caractéristiques de la présence de liaisons hydrogène. La structure de l'eau confinée dans les pores de la ZIF-8 est donc similaire à celle de l'eau liquide du *bulk*.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'influence de la fonctionnalisation du ligand imidazolate sur les propriétés d'adsorption du matériau. Nous avons alors considéré deux ZIFs isomorphes à la ZIF-8, la SALEM-2 et la ZIF-Cl, qui sont respectivement constituées par le ligand imidazolate

et le 2-chloroimidazolate. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau à 300 K de ces deux matériaux sont présentées sur la figure 5.15. La fonctionnalisation modifie faiblement les propriétés d'adsorption de l'eau de ces deux matériaux qui restent de nature hydrophobe. En effet, les isothermes de type V présentent une large boucle d'hystérèse et sont très similaires à celles de la ZIF-8. On peut néanmoins noter que la boucle d'hystérèse de la ZIF-Cl (35-100 MPa) est moins large que celle de la ZIF-8 et de la SALEM-2. De plus l'évolution de la chaleur isostérique de ces deux matériaux est caractéristique d'un matériau hydrophobe, au-delà de la pression d'intrusion l'interaction entre les molécules d'eau adsorbées devient plus forte que celle entre les molécules d'eau du *bulk*. L'encombrement stérique du groupement méthyle et du chlore étant comparable, la quantité maximale adsorbée à saturation dans la ZIF-Cl ($\simeq 78$ molec/u.c., 24.2 mmol/g) est proche de celle adsorbée dans la ZIF-8 (80 molec/u.c., 29.1 mmol/g). À saturation, la SALEM-2 adsorbe une quantité d'eau plus importante ($\simeq 90$ molec/u.c., 37.6 mmol/g) que la ZIF-8 et la ZIF-Cl. Cette observation est en bon accord avec les résultats reportés par Karagiariidi *et al.* qui ont montré que la SALEM-2 peut accommoder de plus grosses molécules que la ZIF-8.[246] En effet, contrairement aux deux autres ZIFs hydrophobes considérées, qui présentent seulement un site d'adsorption (fenêtre hexagonale), la SALEM-2 possède un site d'adsorption supplémentaire au centre des fenêtres carrées (4 ions Zn^{2+}). Ce volume est rendu accessible en raison de la petite taille de l'atome d'hydrogène, comparé aux groupements $-\text{CH}_3$ et $-\text{Cl}$.

5.5 Les ZIFs hydrophiles

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux ZIFs fonctionnalisées par des groupes chimiques hydrophiles : la ZIF-65(RHO) et la ZIF-90. La figure 5.16 présente les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau dans la ZIF-65(RHO) calculées à 300 K. Contrairement aux isothermes des matériaux hydrophobes, la ZIF-65(RHO) adsorbe des molécules d'eau en phase gazeuse et à basse pression ($P < 4$ kPa). À la pression de saturation (P^0), on observe une marche brutale avec une boucle d'hystérèse qui correspond à l'intrusion d'eau dans les pores hydrophobes du matériau. On retrouve donc un comportement avec des points communs aux résultats expérimentaux présentés sur la figure 5.8, bien qu'expérimentalement la désorption du matériau ne soit pas complète. Si l'on regarde plus en détail l'isotherme d'adsorption, la première partie (à basse pression) est de type I (forme "Langmuir"), indiquant une affinité des molécules d'eau pour le matériau supérieure à l'interaction eau-eau (adsorption favorable en phase gaz). Cela correspond à l'adsorption de molécules d'eau dans les doubles prismes octogonaux qui relient les cages α , comme illustré par la figure 5.17 qui présente la densité d'eau adsorbée à 3.5 kPa. La marche d'intrusion observée vers 4 kPa correspond à l'adsorption des molécules d'eau dans les grandes cages sphériques α de la structure. La quantité maximale d'eau adsorbée à saturation est de l'ordre de 450 molec/u.c., du fait de la grande porosité du matériau de topologie (RHO) et notamment des grandes cages α . Cependant, lorsque l'on exprime cette quantité par rapport à la masse d'adsorbant, elle est de l'ordre de 31 mmol/g, ce qui est similaire à la quantité maximale adsorbée par la ZIF-8 (29.1 mmol/g). La chaleur d'adsorption des premières molécules d'eau est d'environ 75 kJ/mol, l'interaction entre les molécules d'eau adsorbées est largement supérieure à celle des molécules du *bulk* et justifie le caractère hydrophile du matériau. Néanmoins, la chaleur d'adsorption diminue drastiquement lorsque la quantité de molécules adsorbées augmente et se stabilise autour d'une valeur proche de celle de l'enthalpie de vaporisation de l'eau *bulk*. Ces résultats montrent que de la ZIF-65(RHO) présente un caractère **amphiphile** avec certains sites de la surface interne hydrophiles et d'autres hydrophobes. À basse pression, les molécules d'eau s'adsorbent au niveau des sites hydrophiles du matériau (figure 5.17). Ensuite, à plus haute pression, on observe un remplissage continu entre les sites d'adsorption hydrophiles (*i.e.* saturation du matériau), dans un comportement classique pour des pores chimiquement hétérogènes.[254]

Nous avons également étudié l'adsorption d'eau dans la ZIF-90 (ligand imidazolate-2-carboxyaldéhyde, topologie SOD) : la figure 5.18 présente les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau dans ce matériau. L'adsorption d'eau en phase gazeuse de la ZIF-90 est caractérisée par deux régimes successifs, comme dans le cas de la ZIF-65(RHO). La chaleur isostérique d'adsorption des premières molécules d'eau est de l'ordre de 65 kJ/mol, plus faible que pour la ZIF-65(RHO) mais plus élevée que l'enthalpie de vaporisation de l'eau *bulk*. La valeur de la chaleur d'adsorption des autres molécules d'eau adsorbées se stabilise autour de 55 kJ/mol, alors que pour la ZIF-65(RHO), elle se stabilise autour de 45 kJ/mol. La quantité d'eau maximale adsorbée à saturation correspond à 80 molec/u.c., soit 26.1 mmol/g, ce qui est comparable aux valeurs obtenues dans le cas de la ZIF-8 et de ces variantes hydrophobes. Ces résultats nous permettent de conclure que la ZIF-90 est un matériau fortement **hydrophile** du fait de la grande affinité des molécules d'eau pour les groupements aldéhydes. Ces résultats sont en bon accord avec l'étude menée par Amrouche *et al.* [255] sur l'adsorption du CO₂ dans les ZIFs qui a montré que l'affinité du CO₂ pour ces matériaux est essentiellement liée à la présence de groupements fonctionnels polaires sur la surface interne du matériau (moment dipolaire du ligand imidazolate). En effet, l'eau étant une molécule polaire elle a une forte affinité pour les groupements aldéhydes du ligand de la ZIF-90. Les deux marches de l'isotherme correspondent donc à l'adsorption des premières molécules d'eau autour des sites aldéhydes puis au remplissage

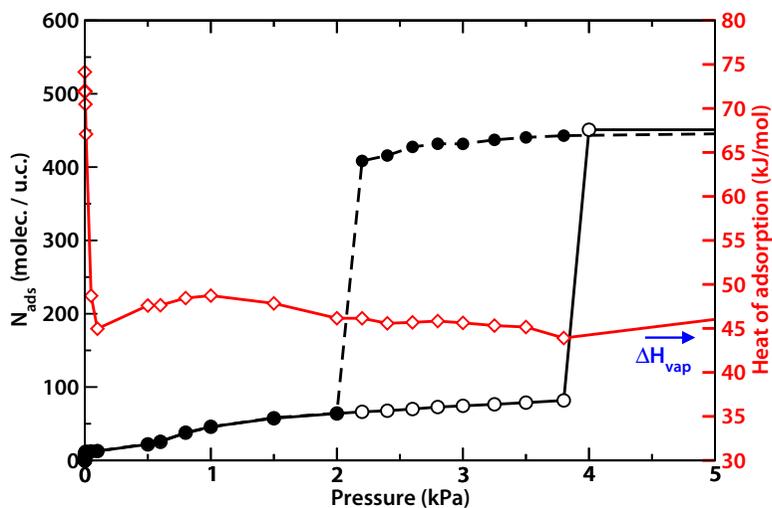


Figure 5.16 : Isothermes d'adsorption (symboles blancs) et de désorption (symboles noir) de l'intrusion d'eau dans la ZIF-65(RHO) à 300 K. La courbe rouge représente les chaleurs isostériques d'adsorption et la flèche bleue indique l'enthalpie de vaporisation de l'eau *bulk* à 300 K.

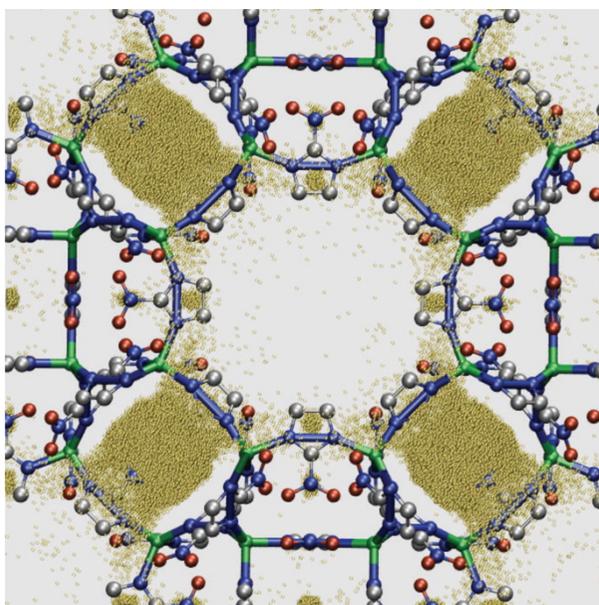


Figure 5.17 : Représentation de la densité des molécules d'eau adsorbée (en jaune) dans les pores de la ZIF-65(RHO) à 3.5 kPa (sur la branche d'adsorption).

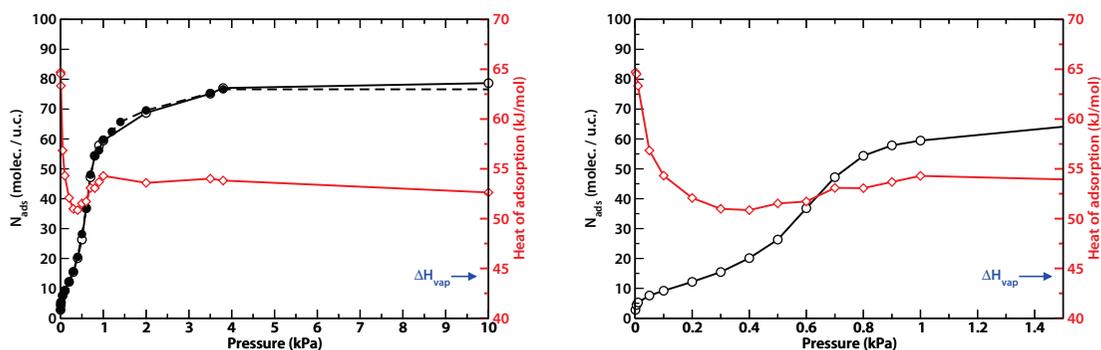


Figure 5.18 : Isothermes d'adsorption (symboles blancs) et de désorption (symboles noir) de l'intrusion d'eau dans la ZIF-90 à 300 K. La courbe rouge représente les chaleurs isostériques d'adsorption et la flèche bleue indique l'enthalpie de vaporisation de l'eau *bulk* à 300 K.

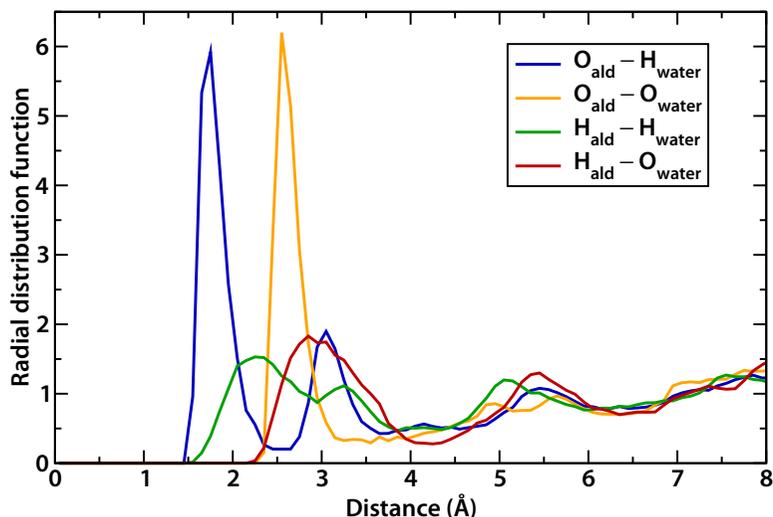


Figure 5.19 : Fonctions de distributions radiales des molécules d'eau adsorbées dans la ZIF-90 à 0.2 kPa.

de toute la porosité du matériau à plus haute pression mais toujours en phase gazeuse.

Nous avons ensuite caractérisé la nature de la phase adsorbée près des sites fortement hydrophiles (groupements aldéhydes) à partir des quatre fonctions de distribution radiale de l'eau adsorbée à 0.2 kPa (figure 5.19). Les pics des fonction de paires $O_{\text{ald}}-H_{\text{water}}$ et $O_{\text{ald}}-O_{\text{water}}$, respectivement à une distance de 1.6 Å et de 2.5 Å, indiquent clairement la formation d'une liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène de la molécule d'eau et l'atome d'oxygène du groupement aldéhyde de la ZIF. L'intensité élevée de ces deux pics rend compte de l'établissement d'une liaison hydrogène forte entre les molécules d'eau et le site hydrophile du matériau ainsi que de la structuration des molécules adsorbées qui forment un réseau de liaison hydrogène. De plus, la différence entre ces deux pics est de 0.9 Å, ce qui correspond à la distance de la liaison entre un atome d'hydrogène et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ($d_{O_w-H_w} = 1.0 \text{ \AA}$), reflétant une orientation préférentielle de la molécule d'eau. L'établissement d'une forte liaison hydrogène entre la molécule d'eau et le groupement aldéhyde du ligand, ainsi que la présence

de l'atome d'hydrogène de l'aldéhyde crée un site d'adsorption très favorable pour les molécules d'eau, d'où le caractère fortement hydrophile du matériau.

5.6 Effet de la géométrie

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de la géométrie des pores sur les propriétés d'adsorption d'eau des ZIFs hydrophes et hydrophiles étudiées précédemment. Dans un premier temps, je discuterai de l'effet de la topologie (RHO ou SOD) sur les propriétés de la ZIF-65. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau de la ZIF-65(SOD) calculées à 300 K sont présentées sur la figure 5.20. La nature hydrophile de ce matériau est clairement visible dans l'allure des isothermes et dans l'évolution de la chaleur d'adsorption. Contrairement à la ZIF-65(RHO), l'isotherme d'adsorption d'eau en phase gazeuse de la ZIF-65(SOD) présente deux marches. À basse pression ($P < 2.5$ kPa), l'isotherme d'adsorption est de type I et la quantité maximale adsorbée est de l'ordre de 6 molec/u.c. (2.2 mmol/g). Ce premier palier correspond à l'adsorption d'une molécule d'eau dans chacune des fenêtres carrées de la cage sodalite du matériau, comme représenté sur la figure 5.21. Ce site d'adsorption est favorable pour la molécule d'eau car il y a deux groupements $-\text{NO}_2$ qui pointent vers l'intérieur du pore et entrent en interaction avec cette molécule d'eau adsorbée. La transition à 2.5 kPa, qui présente une petite boucle d'hystérèse (0.5 kPa), correspond au remplissage de la cage sodalite. La quantité maximale adsorbée à saturation est de 80 molec/u.c. (29.6 mmol/g), comme dans le cas des autres matériaux de topologie SOD.

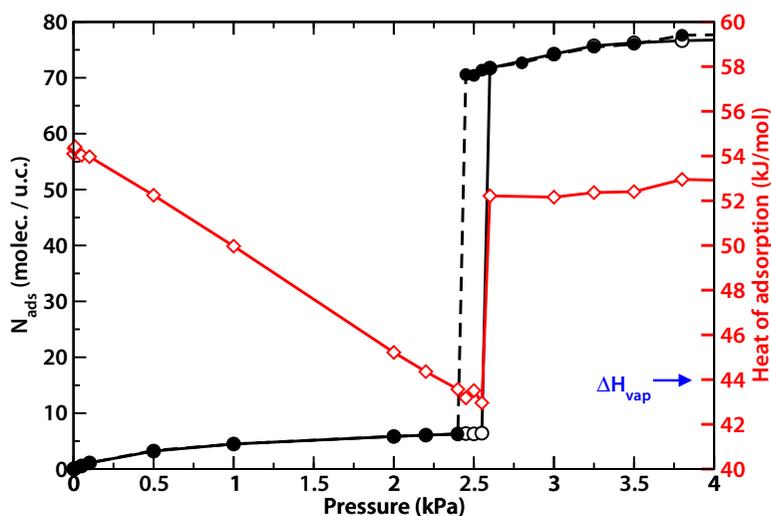


Figure 5.20 : Isothermes d'adsorption (symboles blancs) et de désorption (symboles noir) de l'intrusion d'eau dans la ZIF-65(SOD) à 300 K. La courbe rouge représente les chaleurs isothermiques d'adsorption et la flèche bleue indique l'enthalpie de vaporisation de l'eau *bulk* à 300 K.

Puis, nous avons étudié les propriétés d'adsorption de la ZIF-7, qui comme la ZIF-8, est constituée de ligands organiques purement aromatiques et présente une topologie SOD. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau de la ZIF-7 présentent une allure totalement différente de celles de la ZIF-8. En effet, les chaleurs isothermiques d'adsorption ainsi que les isothermes (figure 5.22) sont caractéristiques d'un matériau hydrophile alors que la ZIF-8, qui présente la

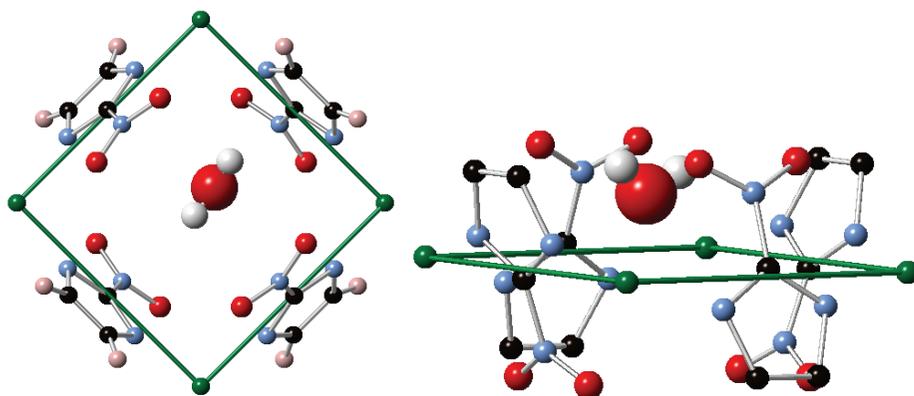


Figure 5.21 : Représentation du site d'adsorption des molécules d'eau dans les fenêtres carrées de la ZIF-65(SOD).

même topologie et une nature chimique similaire est un matériau hydrophobe. De manière à comprendre le comportement très différent de ces deux matériaux en présence d'eau, nous avons analysé leur structure. Nous avons alors mis en évidence que la ZIF-7, bien que de topologie (SOD) comme la ZIF-8, présente une distorsion de sa géométrie par rapport aux cages sodalites idéales avec deux types de fenêtres hexagonales différentes, comme illustré par la figure 5.23. On compte alors six fenêtres hexagonales "déformées" par maille et deux fenêtres hexagonales "idéales" par maille. Dans une étude récente, Aguado *et al.* [248] ont également mis en évidence que les propriétés d'adsorption du CO₂ de la ZIF-7 et de la ZIF-8 sont très différentes.

La quantité maximale adsorbée en phase gazeuse ($P = P_{\text{sat}}$) dans la ZIF-7 est de 12 molec/u.c. (2.2 mmol/g) et correspond à l'adsorption de deux molécules d'eau dans les fenêtres hexagonales "déformées". Ces sites d'adsorption du matériau sont hydrophiles car leur taille permet de maximiser l'interaction entre les deux molécules d'eau adsorbées ainsi que les interactions dispersives avec les cycles aromatiques voisins (figure 5.24). À plus haute pression, les sites hydrophiles de la ZIF-7 peuvent contenir jusqu'à 4 molécules d'eau qui s'arrangent suivant une configuration planaire comme représenté sur la figure 5.25. Les fenêtres hexagonales "idéales" sont quant à elles hydrophobes et ne se remplissent qu'à très haute pression d'eau liquide, entre 200 et 800 MPa. Ces sites fortement hydrophobes (comme ceux de la ZIF-8) peuvent accommoder jusqu'à 4 molécules selon un arrangement tétraédrique (figure 5.25). L'interaction entre les molécules d'eau adsorbées présentes dans ces sites et le matériau est faible.

Nous avons également calculé le moment dipolaire du ligand organique de la ZIF-7 afin de s'assurer que les différences dans les propriétés d'adsorption observées sont bien dues à la géométrie et non pas au changement de polarité du ligand organique. Le tableau 5.5 présente la valeur du moment dipolaire de chaque ligand organique. On remarque que le moment dipolaire du ligand benzène-imidazolate (*bim*) de la ZIF-7 de l'ordre de 1.38 D est proche de celui du ligand méthyle-imidazolate (*mim*, 1.25 D) de la ZIF-8, et nettement plus faible que celui des ligands organiques des autres ZIFs hydrophiles (2.87 D pour la ZIF-90 et 3.12 D pour la ZIF-65). Ainsi, le comportement spécifique de la ZIF-7 en présence d'eau est bien lié à la géométrie particulière de sa structure. La ZIF-7 présente donc, en raison de sa structure, deux sites d'adsorption de nature différente vis-à-vis de l'eau, et présente donc un caractère **amphiphile** intrinsèquement lié à sa géométrie (et non à sa composition chimique, comme la ZIF-65(RHO)).

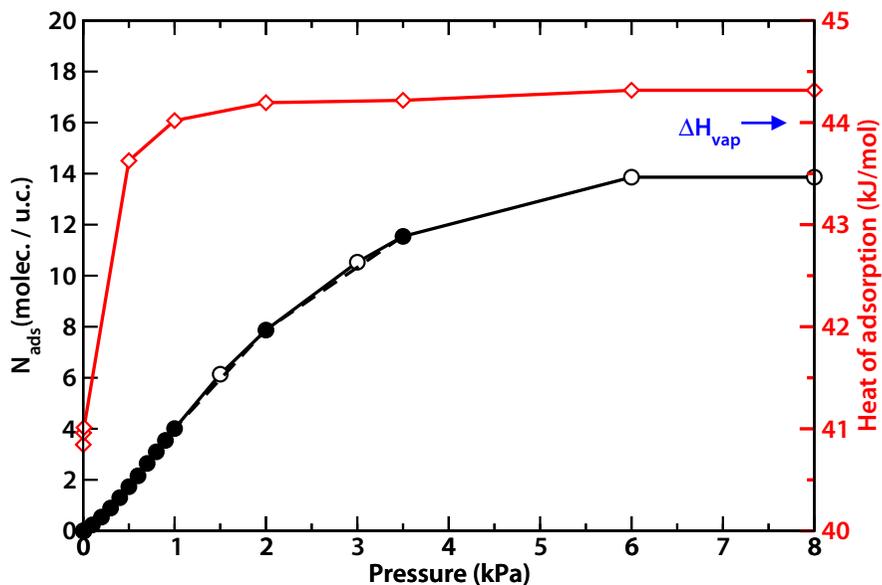


Figure 5.22 : Isothermes d'adsorption (symboles blancs) et de désorption (symboles noir) de l'intrusion d'eau dans la ZIF-7 à 300 K. La courbe rouge représente les chaleurs isothermiques d'adsorption et la flèche bleue indique l'enthalpie de vaporisation de l'eau *bulk* à 300 K.

<i>bim</i>	<i>mim</i>	<i>ica</i>	<i>nim</i>
(ZIF-7)	(ZIF-8)	(ZIF-90)	(ZIF-65)
1.38 D	1.25 D	2.87 D	3.12 D

Tableau 5.5 : Valeurs du moment dipolaire de chaque ligand organique entrant dans la composition des différentes ZIFs étudiées.

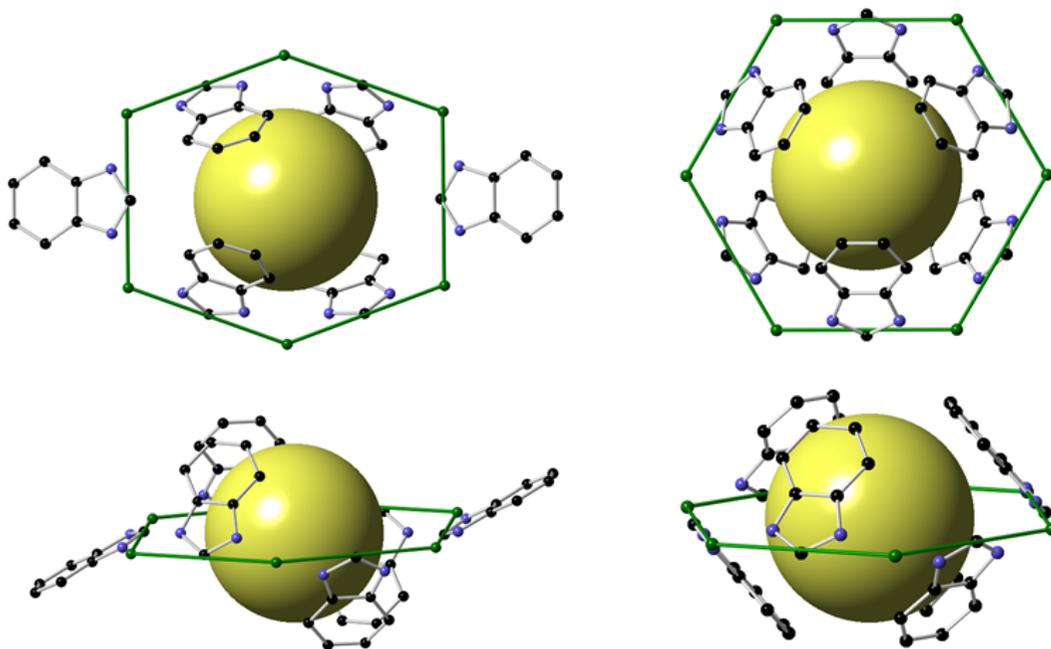


Figure 5.23 : Représentation schématique des deux pores de géométrie différente de la ZIF-7 : la fenêtre hexagonale "idéale" à droite et la fenêtre hexagonale "déformée" à gauche. Les sphères jaunes représentent le volume poreux de chaque cavité.

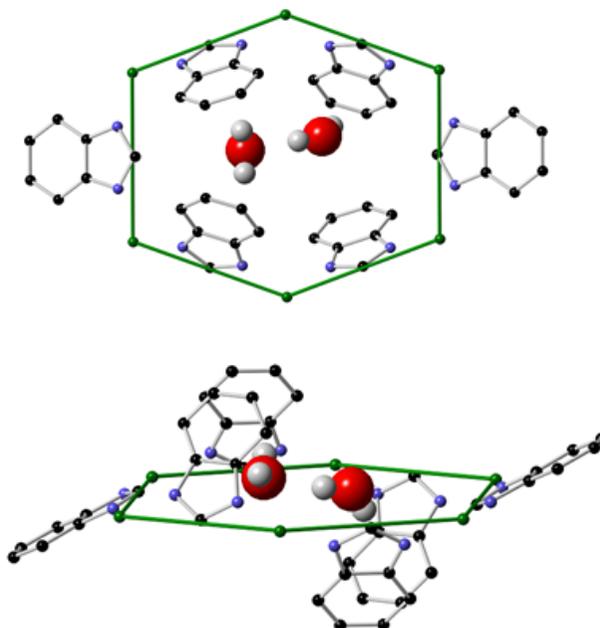


Figure 5.24 : Représentation schématique des sites d'adsorption hydrophiles (fenêtres hexagonales "déformées") de la ZIF-7 à basse pression ($P = 1$ kPa).

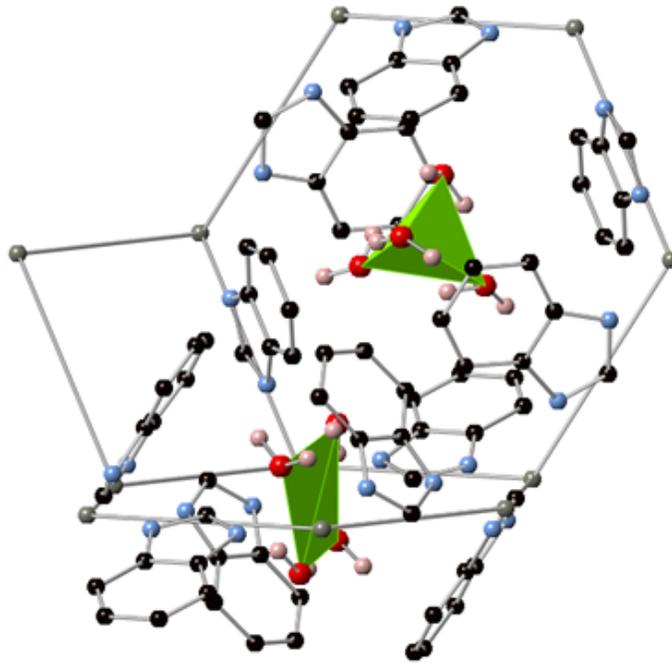


Figure 5.25 : Les deux sites d'adsorption de la ZIF-7 à très haute pression ($P = 800$ MPa). Deux arrangements différents des molécules d'eau dans chacun des sites : plan dans les sites hydrophiles et tétraédrique dans les sites hydrophobes.

5.7 Nature de la phase adsorbée à saturation

Enfin, nous avons caractérisé la nature de la phase adsorbée dans les pores à saturation des différentes ZIFs étudiées. Pour chaque matériau, nous avons calculé la fonction de distribution radiale de paire O–O de l'eau (figure 5.26). On observe alors que la nature de la phase d'eau adsorbée est quasiment identique quel que soit le matériau considéré, à l'exception de la ZIF-7. Dans le cas de la ZIF-7, le premier pic situé à 2.8 Å est plus intense que les autres, ce qui indique une structuration plus importante à courte portée des molécules d'eau adsorbées. En effet, les molécules d'eau s'adsorbent dans deux sites distincts, les fenêtres hexagonales "déformées" et "idéales", ce qui explique qu'on ne retrouve pas la structuration de l'eau *bulk*. De plus, on observe des oscillations autour de 6.5 Å et 8.5 Å, qui correspondent à la distance entre les différents sites d'adsorption voisins du matériau. Dans les autres ZIFs, la structure de l'eau adsorbée en phase liquide est similaire à celle de l'eau *bulk* à courte distance. On en conclut alors qu'il n'y a pas d'effet marqué de la géométrie des pores sur la structure de l'eau liquide adsorbée en raison de la taille de pore importante de ces matériaux comparée par exemple à celle des zéolithes pour lesquelles la densité locale de l'eau adsorbée est inférieure à celle de l'eau *bulk* (0.6 g.cm^{-3} pour la silicalite-1).[256]

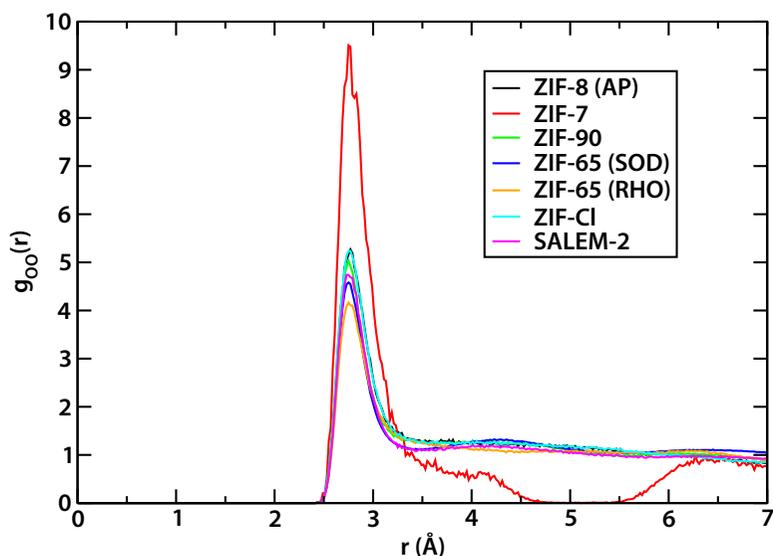


Figure 5.26 : Fonctions de distribution radiale de paire O–O des molécules d'eau adsorbées à 250 MPa dans la ZIF-8, ZIF-7, ZIF-90, ZIF-65(SOD) et ZIF-65(RHO), ZIF-CI et SALEM-2.

5.8 Généralisation et comparaison avec d'autres matériaux

Pour conclure, il me semble intéressant, dans l'idée de fournir une vision générale de l'influence de la fonctionnalisation et de la géométrie sur les propriétés d'adsorption de l'eau des matériaux poreux, de comparer nos résultats avec ceux obtenus lors d'études similaires menées au sein de l'équipe sur d'autres systèmes nanoporeux de surface interne hétérogène. Dans le cadre du post-doctorat de Selvarengan Paranthaman, l'étude des propriétés d'adsorption d'eau dans une

série de MOFs à base d'aluminium a permis de rationaliser l'influence de la taille des pores et de la fonctionnalisation du ligand organique sur l'hydrophobicité du matériau.[257] Cette série a été générée à partir de la MOF $\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-naphthalenedicarboxylate})$ en fonctionnalisant progressivement la surface interne par des groupements méthyles (2, 4 et 8 groupes par maille) comme illustré par la figure 5.27. Les isothermes d'adsorption obtenues sont présentées sur la figure 5.28. On observe que la fonctionnalisation du matériau a un impact sur l'allure de la courbe. L'introduction de groupements $-\text{CH}_3$ diminue la quantité maximale adsorbée, décale la pression de la transition vers les hautes pressions, diminue la largeur de l'hystérèse et rend la marche de l'isotherme plus "arrondie". La variation des propriétés d'adsorption peut s'expliquer simplement en terme de volume poreux, de nature chimique de la surface interne et de taille des pores. En effet, la présence des 8 groupements $-\text{CH}_3$ réduit le volume poreux de la cavité, ce qui explique que la quantité maximale adsorbée à saturation diminue avec la méthylation. De plus, cela réduit l'accessibilité de l'eau à la chaîne inorganique $\text{Al}(\text{OH})$, ce qui entraîne la diminution des interactions eau-MOF à l'origine du décalage de la pression de transition. L'évolution de la forme de l'isotherme et la disparition de l'hystérèse sont dues à un changement de la nature des transitions qui deviennent continues.

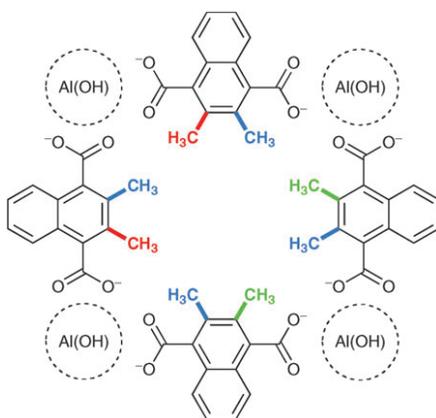


Figure 5.27 : Méthylation progressive de la maille de la MOF $\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-ndc})$: d'abord les deux groupes représentés en rouge sont introduits, ensuite les deux en vert et enfin les quatre en bleu. Cette figure est tirée de la référence [257].

Dans la famille des ZIFs que nous avons étudiée, le matériau *parent* est la SALEM-2 c'est-à-dire la structure $\text{Zn}(\text{im})_2$, de topologie SOD. La SALEM-2 est un matériau purement hydrophobe dont l'isotherme d'adsorption d'eau est de type V et présente une transition avec une boucle d'hystérèse caractéristique d'une transition vapeur-liquide du premier ordre entre la structure vide du matériau et la structure remplie d'eau. Ce comportement en présence d'eau est similaire à celui des zéolithes hydrophobes (purement silicique), présentant une taille de pores du même ordre de grandeur (relativement grand pour des matériaux zéolithiques). [258] La fonctionnalisation du matériau avec des groupements hydrophobes (ou neutres) tels que le $-\text{CH}_3$ ou le $-\text{Cl}$, entraîne une faible modification des interactions eau-MOF et du volume poreux. Par conséquent, on observe que les isothermes et les pressions d'intrusion sont similaires, le matériau conserve son caractère hydrophobe. Par contre, si l'on introduit un groupement polaire tel que le $-\text{NO}_2$ comme dans le cas de la ZIF-65(SOD), les interactions eau-MOF au voisinage des groupements $-\text{NO}_2$ sont plus favorables ($\Delta H_{\text{ads}} = 52.5 \text{ kJ/mol}$), mais globalement le matériau reste hydrophobe. En effet, à basse pression, on observe une faible adsorption au niveau des sites hydrophiles ($-\text{NO}_2$). Cette fonctionnalisation réduit donc le caractère hydrophobe du matériau puisque l'adsorption se fait en phase gazeuse. Cependant, la transition reste abrupte et présente

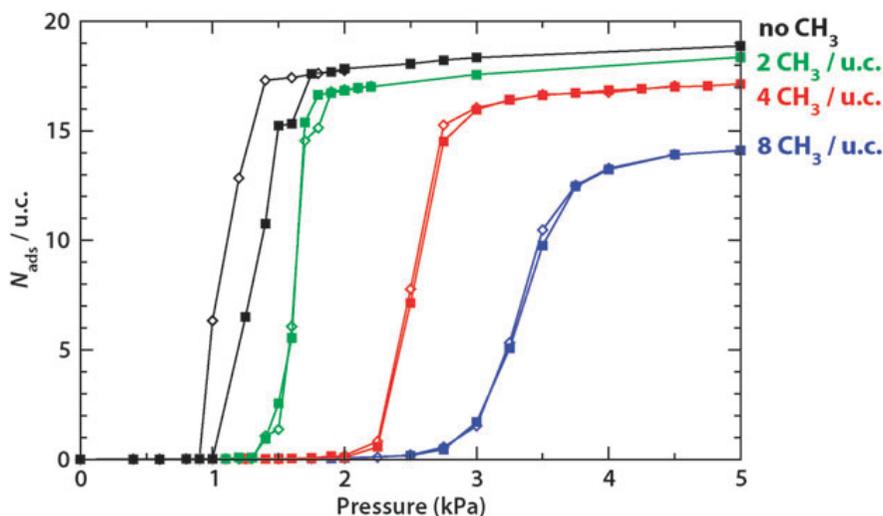


Figure 5.28 : Isothermes d’adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) d’eau dans la série de MOFs $\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-ndc})$ calculées par GCMC à 298 K. Image tirée de la référence [257].

une boucle d’hystérèse. Ce comportement a déjà été observé dans le cas de zéolithes présentant une surface interne hétérogène (présence de groupements silanols), comme je l’ai présenté dans la section 5.1.3. Ce nouveau site d’adsorption est alors appelé *défaut faible*, car il crée un site d’adsorption hydrophile conduisant au décalage de la transition vers les plus basses pressions mais le matériau conserve son caractère hydrophobe. Dans cette étude nous avons également mis en évidence le comportement défini comme *défaut fort* par Caillez *et al.* de certaines ZIFs. Ainsi, lorsque l’on fonctionnalise le matériau avec un groupement très hydrophile tel que $-\text{COH}$ dans le cas de la ZIF-90, les interactions eau-MOF deviennent tellement favorables comparées à celles des molécules d’eau du *bulk* ($\Delta H_{\text{ads}} = 80 \text{ kJ/mol}$ vs. $\Delta H_{\text{vap}} = 44 \text{ kJ/mol}$) que la nature de la transition change complètement : le matériau devient hydrophile avec une isotherme d’adsorption de type I. Les matériaux de la famille des ZIFs se comportent donc de la même manière que les autres matériaux nanoporeux telles que les zéolithes, ce qui permet de rationaliser l’impact sur les propriétés d’adsorption de la fonctionnalisation de la surface interne du matériau.

5.9 Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence que la topologie, la géométrie et la fonctionnalisation des ZIFs influencent grandement leurs propriétés d’adsorption d’eau. Le choix du ligand permet alors de moduler les interactions eau-ZIF et donc les propriétés d’hydrophobicité/hydrophilie de ces matériaux. En particulier, à partir d’un matériau initialement hydrophobe (SALEM-2 ou ZIF-8), il est possible d’obtenir une série de matériaux de nature hydrophile croissante. Ce changement de comportement du matériau en présence d’eau est clairement visible sur les isothermes d’adsorption :

- Pour le matériau purement hydrophobe, l’adsorption se fait en phase liquide (intrusion d’eau) sous la forme d’une transition brutale du premier ordre entre la phase vide du matériau et la phase remplie d’eau avec une hystérèse.

- Pour le matériau globalement hydrophobe avec un site hydrophile, l'isotherme d'adsorption présente une faible adsorption en phase gaz, mais la transition vers le matériau complètement rempli reste brutale avec une boucle d'hystérèse.
- Pour le matériau fortement hydrophile, on observe une isotherme d'adsorption en phase gaz de type I, indiquant la forte affinité des molécules d'eau pour le matériau.

En conclusion, on retrouve le même comportement que pour les zéolithes hydrophobes étudiées par Caillez *et al.* [258] dans lesquelles un défaut hydrophile plus ou moins fort est introduit. Notre étude en lien avec les travaux précédemment cités, nous permet de mieux comprendre les propriétés d'adsorption d'eau de ces nouveaux matériaux hybrides et de rationaliser l'influence de la fonctionnalisation et du changement de la structure du matériau sur les propriétés d'adsorption.

Chapitre 6

Comportement en température et en présence d'eau de la MIL-53(Ga)

Ma thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR blanc SOFT-CRYSTAB (stabilité mécanique et hydrothermale des solides poreux flexibles), porté par Anne Boutin et regroupant quatre équipes de recherche : deux équipes expérimentales (Université de Haute-Alsace et Université de Bourgogne) et deux équipes théoriques (École Normale Supérieure et Chimie ParisTech). L'objet de ce projet est de s'intéresser aux propriétés de vieillissement des MOFs en conditions réelles : stabilité mécanique, thermique et chimique. Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés aux propriétés d'adsorption de l'eau dans des MOFs flexibles, et en particulier dans deux matériaux de la famille MIL-53, la MIL-53(Ga) et la MIL-53-Ga(OH,F), synthétisées par l'équipe de Joël Patarin. La MIL-53-Ga(OH,F) est une variante du matériau MIL-53(Ga) puisque une partie des groupements hydroxyl est remplacée par du fluor. Ces matériaux bien que de la famille MIL-53, présentent néanmoins des caractéristiques spécifiques différentes de celles de la MIL-53(Al) et de la MIL-53(Cr). En effet, en présence d'eau la MIL-53(Al) présente une double transition structurale caractéristique d'un phénomène de respiration : oscillation entre deux structures du matériau, la phase *large pore* (lp) et la phase *narrow pore* (np). La MIL-53(Ga) présente, quant à elle, un comportement plus complexe : trois structures différentes ont été observées expérimentalement par diffraction de rayons X. De plus, dans les conditions de température et de pression ambiantes la phase *narrow pore* de la MIL-53(Ga) est la plus stable tandis que pour la MIL-53(Al) la phase *large pore* est la plus stable. Notre étude a été menée en collaboration avec deux équipes expérimentales, la synthèse des matériaux a été réalisée par l'équipe de J. Patarin du laboratoire Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) de l'Université de Haute-Alsace et les expériences de caractérisation (diffraction de rayons X, infrarouge à transformée de Fourier, adsorption, microcalorimétrie) par l'équipe de J.-P. Bellat du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) de l'Université de Bourgogne. Pour aider à interpréter ces résultats expérimentaux complexes, j'ai effectué des calculs de chimie quantique (détaillés dans ce chapitre), et Volker Haigis (ENS) des simulations de dynamique moléculaire "premiers principes". L'objectif de cette étude était d'apporter des éléments de réponse aux questions suivantes : Quelle est l'origine de la différence structurale observée entre la MIL-53(Ga) et la MIL-53(Al) ? Comment rationaliser la stabilité relative des

différentes phases des deux matériaux? Quel est le comportement de la MIL-53(Ga) en présence d'eau et en fonction des conditions thermodynamiques?

Dans ce chapitre, je présenterai brièvement les travaux de la littérature portant sur le comportement des matériaux de la famille MIL-53 en présence d'eau. Puis je détaillerai les résultats de l'étude que j'ai menée pour répondre à la problématique du projet. Enfin je présenterai les résultats expérimentaux et théoriques obtenus par les collaborateurs du projet qui, combinés à mes travaux, ont conduit à la compréhension et à la rationalisation du comportement de la MIL-53(Ga) en présence d'eau. Ces travaux ont fait l'objet de deux publications dans *J. Phys. Chem. C*. [259, 260]

6.1 Les matériaux de la famille MIL-53 et l'eau

Les matériaux de la famille MIL-53 sont constitués de centres métalliques (Al, Cr, Fe, Ga, V, In, Sc, Mn, ...) interconnectés par des ligands organiques 1,4-benzènedicarboxylates. Ces matériaux appartiennent à la classe des *Soft Porous Crystals* car ils présentent une flexibilité structurale de grande amplitude (variation de volume allant jusqu'à 40%). Cette flexibilité se manifeste par un phénomène de respiration caractérisé par une double transition structurale en réponse à un stimulus physico-chimique. Il a été montré que la nature du métal [261, 262, 263] et la fonctionnalisation du ligand organique [264, 265, 266, 267] modifie le comportement de ces matériaux. Si les propriétés d'adsorption en phase gaz ou liquide, de séparation de mélanges de fluides, de transport, etc. des matériaux de la famille MIL-53 ont largement été étudiées dans la littérature, seulement quelques études s'intéressent à l'influence de l'eau sur ces propriétés. En 2004, Loiseau *et al.* ont mis en évidence le phénomène de respiration de large amplitude de la MIL-53(Al) induit par l'adsorption de molécules d'eau.[155] En 2010, Bourrelly *et al.* [268] et Devautour-Vinot *et al.* [269] ont étudié expérimentalement l'adsorption d'eau et de molécules polaires (alcools) dans la MIL-53(Cr), et caractérisé par simulation moléculaire l'arrangement des molécules dans les pores. Guillou *et al.* [270] ont publié en 2011, une étude de la MIL-53(Cr) en présence d'eau liquide. À partir d'expérience de diffraction de rayons X haute résolution, ils ont caractérisé les structures hydratées *narrow pore* et *large pore* et montré la formation d'un réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau adsorbées. La structure, la diffusion et les propriétés thermodynamiques de l'eau dans les phases *narrow pore* et *large pore* de la MIL-53(Cr) ont également été étudiées par simulation moléculaire.[271, 272, 273]

6.2 Les phases métastables de la MIL-53(Ga)

Dans cette partie, nous nous intéressons à deux structures de la famille MIL-53 : la MIL-53(Ga) et la MIL-53-Ga(OH,F). Comme les matériaux de la famille MIL-53, ces deux matériaux sont constitués de chaînes infinies d'octaèdres $\text{GaO}_6(\text{OH})_2$ liés entre eux par des ligands organiques 1,4-benzènedicarboxylates. La structure cristalline tridimensionnelle est formée par des canaux unidimensionnels en forme de losange. Des analyses RMN ^{19}F ont montré que la MIL-53-Ga(OH,F) contient une quantité massique de fluor de 0.7% , ce qui correspond à un ratio F/OH de 1/9 (*i.e* un groupement hydroxyde pontant sur dix est remplacé par un ion fluorure pontant). Cependant, les deux matériaux présentent une structure hydratée de symétrie différente : la MIL-53(Ga)-np-H₂O cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ et la MIL-53-Ga(OH,F)-np-H₂O dans le groupe d'espace Cc (tableau 6.1). Par comparaison avec la MIL-53-Ga(OH,F)-np-H₂O,

la MIL-53(Ga)-np-H₂O présente une maille de taille double et possède deux types de canaux (notés A et B) comme illustré par la figure 6.1. En effet, l'orientation des cycles benzéniques par rapport au plan des ligands organiques varie en fonction du matériau, et l'angle formé par les cycles aromatiques voisins prend différentes valeurs. Dans le cas de la MIL-53-Ga(OH,F)-np-H₂O, il est de l'ordre de 35.3° alors que pour la MIL-53(Ga)-np-H₂O il dépend de la nature du canal : pour les pores de type A il prend deux valeurs distinctes, 24.4° et 41.4°, et pour ceux de type B il vaut 31.3°. Les différences observées entre les deux phases hydratées des deux matériaux peuvent être attribuées à la présence des atomes de fluor (0.7 wt %) et/ou aux conditions de synthèse différentes. De plus, la quantité d'eau adsorbée dans la MIL-53-Ga(OH,F)-np-H₂O dans son état directement issu de la synthèse (*as synthesized*) est légèrement plus faible que celle présente dans la MIL-53(Ga)-np-H₂O (respectivement 0.83 et 1 molécule par maille), cette différence peut être due au caractère plus hydrophobe du matériau fluoré ou aux différences dans les conditions de synthèse.

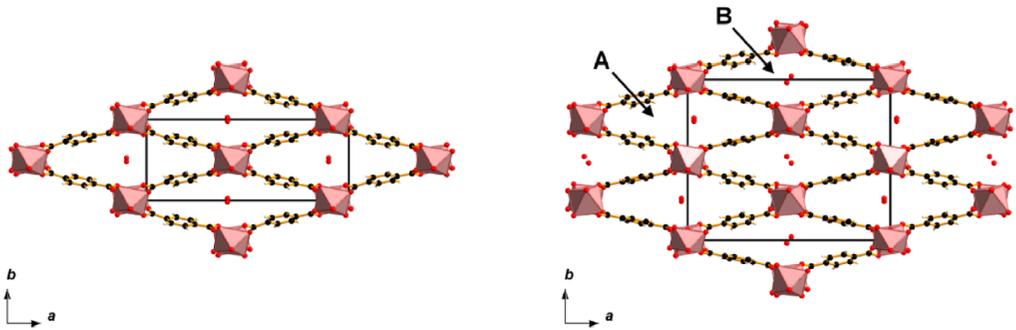


Figure 6.1 : Représentation de la structure cristallographique de la MIL-53-Ga(OH,F)-np-H₂O (à gauche) et de la MIL-53(Ga)-np-H₂O (à droite).

material		unit cell volume (Å ³)	space group	unit cell parameters (Å and °)
	<i>original name in italic</i>			
Ga-MIL-53_lp	<i>Ga-MIL-53(Ga)_lp_pyr</i> containing pyridine	1449.2	<i>Imma</i>	$a = 17.29, b = 6.73, c = 12.46$
	<i>Ga-MIL-53_lp MIL-53(Ga)_ht</i> high temperature	1479.7		$a = 6.72, b = 16.68, c = 13.21$
Ga(OH,F)-MIL-53_lp		1502.7	<i>Imma</i>	$a = 6.75, b = 16.68, c = 13.35$
	<i>phase p2</i> (high-temperature activation; room-temperature measurement)			
Ga-MIL-53_np_empty		886.3	<i>C2/c</i>	$a = 19.83, b = 6.86, c = 6.71, \beta = 103.88$
	<i>MIL-53(Ga)_lt</i>			
Ga-MIL-53_np_H ₂ O		1938.8 (= 2 × 969.4)	<i>P2₁/c</i>	$a = 19.71, b = 15.16, c = 6.68, \beta = 103.79$
	<i>MIL-53(Ga) {H₂O}</i>			
Ga(OH,F)-MIL-53_np_empty		895.9	<i>Cc</i>	$a = 19.77, b = 6.97, c = 6.70, \beta = 103.95$
	<i>phase p1</i>			
Ga(OH,F)-MIL-53_np_H ₂ O		973.4	<i>Cc</i>	$a = 19.66, b = 7.64, c = 6.67, \beta = 103.88$
	<i>phase h</i>			
Al-MIL-53_np_H ₂ O		946.7	<i>Cc</i>	$a = 19.51, b = 7.61, c = 6.58, \beta = 104.24$
	<i>MIL-53(Al)_lt</i>			

Tableau 6.1 : Paramètres cristallographiques des différentes phases de la MIL-53-Ga(OH,F), MIL-53-Ga et de la MIL-53(Al).

Afin de mieux comprendre les différences entre les matériaux de la famille MIL-53, j'ai effectué des calculs quantiques d'optimisation géométrique des différentes structures observées expérimentalement. La méthodologie adoptée est la même que celle utilisée dans le chapitre 3 et présentée dans la section 3.1.3.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux phases *large pore*. Les structures *large*

pore vides (*i.e.* sans adsorbats) n'ayant pas été résolues expérimentalement, nous avons choisi comme point de départ le matériau reporté par Vougo-Zanda *et al.* [274]. Ensuite, nous avons enlevé les molécules de pyridine présentes dans les pores de ce matériau et ajouté les atomes d'hydrogène. La symétrie de la structure obtenue est *Imma*, ce qui en bon accord avec les spectres de diffraction de rayons X de la MIL-53(Ga) vide à haute température (MIL-53(Ga)_ht).[275] Les paramètres de maille et le volume de la structure relaxée sont en bon accord avec la structure expérimentale reportée par Volkringer *et al.* (volume de maille élémentaire : 1452.7 \AA^3 vs 1479.7 \AA^3 , les paramètres de maille sont donnés dans le tableau 6.2).[275]

	material	unit cell volume (\AA^3)	space group	unit cell parameters (\AA and $^\circ$)
Ga-MIL-53_lp	starting from Ga-MIL-53_lp containing pyridine	1452.7	<i>Imma</i>	$a = 17.65, b = 6.84, c = 12.03$
Ga-MIL-53_np_empty	starting from Ga-MIL-53_np_empty	899.0	<i>C2/c</i>	$a = 21.61, b = 7.03, c = 6.68, \beta = 117.57$
	dehydrated from Ga-MIL-53_np_H ₂ O	1681.4 (= 2×840.7)	<i>P2₁/c</i>	$a = 19.40, b = 13.27, c = 6.66, \beta = 101.09$
Ga(OH,F)-MIL-53_np_empty	dehydrated from Ga(OH,F)-MIL-53_np_H ₂ O	897.9	<i>Cc</i>	$a = 21.62, b = 7.02, c = 6.67, \beta = 117.38$
Ga(OH,F)-MIL-53_np_H ₂ O	starting from Ga(OH,F)-MIL-53_np_H ₂ O	948.6	<i>Cc</i>	$a = 20.55, b = 7.23, c = 6.65, \beta = 106.04$

Tableau 6.2 : Paramètres cristallographiques des structures cristallines relaxées par calculs quantiques.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la structure *narrow pore* vide (*i.e.* sans adsorbat), appelée MIL-53-Ga(OH,F)-np-empty. À partir de la structure expérimentale, MIL-53(Ga)-np-empty, reportée par Volkringer *et al.*, nous avons relaxé les positions atomiques et la maille du matériau dans le groupe d'espace *C2/c*. * La structure convergée est proche de celle obtenue expérimentalement (tableaux 6.1 et 6.2). On note une faible augmentation du volume de maille élémentaire de 886.3 \AA^3 à 899.0 \AA^3 . Une analyse géométrique du volume poreux accessible de la structure relaxée a montré que cette phase *narrow pore* vide n'est pas poreuse pour une molécule sonde de la taille d'une molécule d'eau (diamètre cinétique de 2.4 \AA) : le diamètre maximal de la molécule qui peut entrer dans les pores du matériau est de 2.2 \AA . Pour confirmer ce résultat, nous avons effectué des simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique d'adsorption d'eau dans cette structure à 300 K. En phase gaz, dans la gamme de pression 0 – 3.5 kPa, on n'observe pas d'adsorption d'eau, ce qui confirme que la porosité de cette phase du matériau n'est pas accessible aux molécules d'eau.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux phases *narrow pore* hydratées, MIL-53-Ga(OH,F)-np-H₂O et MIL-53-Ga-np-H₂O, dont les structures ont été reportées expérimentalement à partir d'expériences de diffraction de rayons X. Tout d'abord, nous avons relaxé la structure hydratée expérimentale MIL-53-Ga(OH,F)-np-H₂O (groupe d'espace *Cc*) on observe alors une faible contraction de la maille du matériau (de 973.4 à 948.6 \AA^3). Ensuite, nous avons enlevé les molécules d'eau présentes dans les pores afin d'étudier la stabilité intrinsèque de cette phase du matériau. La structure déshydratée converge spontanément vers une structure plus dense que la structure hydratée, et très proche de la structure MIL-53-Ga(OH,F)-np-empty (respectivement 897.9 et 899.0 \AA^3). Nos résultats montrent que la phase *narrow pore* hydratée (MIL-53-Ga(OH,F)-np-H₂O) n'est pas une structure stable en l'absence des molécules d'eau puisque la déshydratation du matériau conduit à la formation de la structure MIL-53-Ga(OH,F)-np-empty.

Nous avons mené la même étude sur la phase hydratée MIL-53-Ga-np, reportée par le groupe de Gérard Férey. Comme discuté précédemment, la structure de ce matériau est légèrement différente de celle de la MIL-53-Ga(OH,F)-np-H₂O, puisqu'elle est double-maille

*. Dans nos calculs quantiques nous avons considéré des structures sans atomes de fluor car des calculs préliminaires ont montré qu'il n'avait pas de grande différence.

(groupe d'espace $P2_1/c$). Cette structure est composée de deux sites d'adsorption d'eau distincts (pores A et B). La minimisation géométrique de la structure MIL-53(Ga)-np-H₂O déshydratée se produit en deux étapes :

- On observe d'abord une rotation des ligands organiques qui correspond à une symétrisation du système : les canaux initialement de deux types différents A et B deviennent équivalents par symétrie.
- Puis, le volume de la maille diminue drastiquement (de 969.4 à 840.7 Å³). La structure du matériau se contracte et converge vers une phase non-poreuse comme observé dans le cas de la MIL-53-Ga(OH,F)-np-H₂O déshydratée. La structure obtenue n'est cependant pas très raisonnable en raison de la difficulté d'optimiser ce matériau qui présente une structure moins symétrique et plus complexe (super-maille) que celle de la MIL-53-Ga(OH,F)-np-H₂O.

Ces résultats montrent donc que la super-maille de la structure MIL-53-Ga-np-H₂O observée expérimentalement n'est pas une structure intrinsèquement stable du matériau, mais est stabilisée par la présence des molécules d'eau. De plus, comme dans le cas de la MIL-53-Ga(OH,F)-np-H₂O, la structure *narrow pore* hydratée n'est pas une phase métastable du matériau vide mais résulte plutôt de la déformation de la structure non poreuse, MIL-53-Ga-np-empty, induite par l'adsorption des molécules d'eau. Les matériaux de type MIL-53(Ga) présentent donc deux structures stables vides comme les autres matériaux de cette famille de *Soft Porous Crystals*.

6.3 Stabilité relative des phases : origine de la différence entre la MIL-53(Al) et la MIL-53(Ga)

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'équilibre entre les phases *narrow pore* et *large pore* du matériau MIL-53(Ga) et plus particulièrement à l'origine microscopique de la différence observée avec la MIL-53(Al). En effet, pour les deux matériaux vides (*i.e.* en l'absence de solvant ou d'adsorbat) il a été montré que la transition structurale lp-*np* peut être induite par la température. De plus, la phase *narrow pore* est toujours la plus stable thermodynamiquement à basse température, tandis que la phase *large pore* est stabilisée à haute température. À des températures intermédiaires, au cours de la transition structurale, il y a coexistence des deux phases du matériau. Expérimentalement, la transition structurale de la MIL-53(Al) induite par la température se produit dans la gamme 150–325 K.[58] Sur la base des données expérimentales d'adsorption de Xe, CO₂ et CH₄ et à partir d'un modèle thermodynamique développé par l'équipe, la température de transition à l'équilibre thermodynamique, T_0 , de la MIL-53(Al) a été estimée à 200 K. Cette température correspond à la température d'équilibre lp/*np* pour laquelle les deux phases du matériau ont même énergie libre en l'absence d'adsorbat. La connaissance de T_0 est importante pour comprendre et rationaliser le phénomène de respiration du matériau. En effet, la donnée de T_0 est un paramètre clef pour l'établissement des diagrammes de phase en présence de différents adsorbats.

Pour la MIL-53(Ga), la température de transition d'équilibre T_0 n'était pas connue au début de cette étude. Cependant, les travaux expérimentaux de diffraction de rayons X en chauffant et d'infrarouge à transformée de Fourier *in situ* (IRFT), réalisés par l'équipe de Dijon, ont permis de définir une gamme de température dans laquelle la transition se produit : 450–520 K. Ces résultats montrent que la phase stable à température ambiante et sans adsorbat de la MIL-53(Ga) est la phase *narrow pore* tandis que dans les mêmes conditions la phase *large pore* de la MIL-53(Ga) est la plus stable. À partir de calculs de chimie quantique, je me suis intéressée aux structures des deux phases vides de chacun des deux matériaux afin de rationaliser leurs

comportements en température ($T_0(\text{MIL-53}(\text{Ga})) > T_0(\text{MIL-53}(\text{Al}))$). J'ai calculé les différentes contributions énergétiques et entropique (dans l'approximation harmonique) : l'énergie de point-zéro (E_0) et l'entropie vibrationnelle (S_{vib}) qui sont calculées à partir d'un calcul des fréquences de vibration, l'énergie électronique (E_{el}) et l'énergie de dispersion (E_{disp}). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 6.3, sous la forme de différences d'énergie et d'entropie entre les structures lp et np pour chaque matériau.

Δ (lp - np)	ΔE_{tot} (kJ/mol)	ΔE_{el} (kJ/mol)	ΔE_{disp} (kJ/mol)	ΔE_0 (kJ/mol)	ΔS_{vib} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Al-MIL-53	35.7	-65.8	101.3	0.25	36.9
Ga-MIL-53	39.6	-53.3	94.5	-1.61	33.8

Tableau 6.3 : Différences d'énergie et d'entropie entre la phase lp et np de la MIL-53(Al) et MIL-53(Ga) obtenues par calculs quantiques.

Ces résultats confirment pour la MIL-53(Al) et la MIL-53(Ga) ce qui a été démontré par Walker *et al.* [131] pour la MIL-53(Al) :

- la phase *narrow pore* est énergétiquement favorisée, en lien avec les observations expérimentales qui montrent que la phase np est la plus stable à basse température.
- Cette stabilisation est due aux interactions dispersives. Un phénomène similaire a été récemment observé dans des dimères d'alcènes de grande taille.[276]

On remarque également que le terme entropique stabilise la phase *large pore*, ce qui justifie que cette phase soit favorisée à haute température.

Nous allons maintenant comparer termes par termes les deux matériaux :

- La contribution de l'entropie vibrationnelle de la MIL-53(Al) et de la MIL-53(Ga) est assez similaire (respectivement 36.9 et 33.8 kJ.mol⁻¹.K⁻¹). La petite différence tend à diminuer la stabilisation entropique de la phase *large pore* de la MIL-53(Ga) avec la température et donc à augmenter la température de transition d'équilibre, T_0 , de la MIL-53(Ga).
- Le terme énergétique montre que la phase *narrow pore* de la MIL-53(Ga) est plus stabilisée que celle de la MIL-53(Al) comparées à leurs phases *large pore* respectives ($\Delta E_{\text{tot}} = 39.6$ vs 35.7 kJ/mol). Cette stabilisation ($\Delta \Delta E \approx 4$ kJ/mol) explique également pourquoi la température d'équilibre lp/np, T_0 , de la MIL-53(Ga) est supérieure à celle de la MIL-53(Al). En effet, la transition np \rightarrow lp nécessite une température plus élevée pour compenser la différence d'énergie entre les deux phases du matériau.
- L'énergie totale, E_{tot} , est essentiellement la somme de deux termes qui affectent de manière différente la stabilisation énergétique. Le terme dominant est l'énergie électronique (DFT), $\Delta \Delta E_{\text{el}} = 12.5$ kJ/mol, la différence d'énergie de dispersion est plus faible ($\Delta \Delta E_{\text{disp}} = -6.8$ kJ/mol). La structure *narrow pore* vide à basse température de la MIL-53(Al) est plus dense que celle de la MIL-53(Ga) ($V = 886.9 \text{ \AA}^3$ [58] vs $V = 895.9 \text{ \AA}^3$), elle est donc plus stabilisée par l'énergie de dispersion.

Afin de mieux comprendre la différence observée dans l'énergie électronique, j'ai effectué des calculs sur des *clusters* moléculaires carboxylate-M₂(OH)-carboxylate (avec M = Al ou Ga) formés à partir des phases *narrow pore* de chaque matériau. De manière à créer des *clusters* neutres et maintenir la coordination des centres métalliques, j'ai substitué les atomes d'oxygène des carboxylates manquants par des ions F⁻. J'ai également considéré le ligand monocarboxylate à la place du dicarboxylate. Le *cluster* moléculaire à base d'aluminium est représenté sur la figure 6.2.

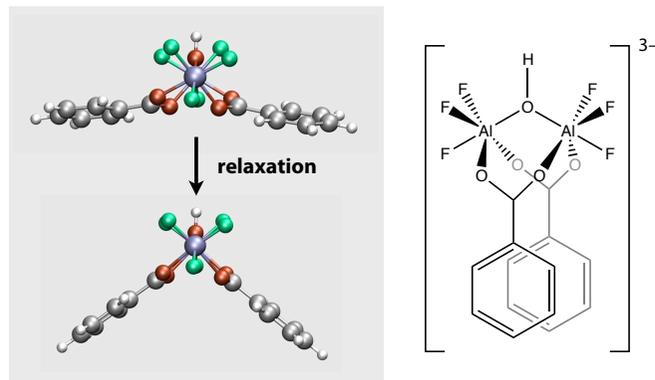


Figure 6.2 : Représentation du *cluster* moléculaire formé à partir de la phase np de la MIL-53(Al) (Al : violet, F : vert, O : rouge, C : gris, et H : blanc).

On remarque que l'octaèdre de coordination des centres métalliques est déformé dans la phase *narrow pore*. La première étape de notre étude a consisté en la relaxation des positions atomiques des atomes de fluor ajoutés, sans relaxer le reste du *cluster*. Ensuite, nous avons effectué une relaxation complète des deux *clusters* moléculaires (tous les atomes sont libres de bouger). Au cours de la relaxation, on observe que les ligands organiques relaxent et se réorientent de manière à ce que le centre métallique retrouve une coordination octaédrique quasi-parfaite (figure 6.2). À partir de cette relaxation, il est possible de calculer la pénalité énergétique induite par la déformation de l'octaèdre de coordination du centre métallique dans le cas des phases *narrow pore*. Elle est de 97.3 kJ/mol pour l'aluminium et de 87.8 kJ/mol pour le gallium. Ces résultats nous permettent de conclure que la déformation de la sphère de coordination du gallium est plus facile énergétiquement, comparée à celle de l'aluminium, ce qui augmente la stabilité de la phase np. Ainsi, les orbitales plus diffuses du gallium expliquent pourquoi la phase *narrow pore* de la MIL-53(Ga) est stabilisée à température ambiante tandis que la phase *large pore* de la MIL-53(Al) est favorisée dans les mêmes conditions. De plus, le fait que la sphère de coordination du gallium puisse se déformer plus facilement que celle de l'aluminium, induit une flexibilité structurale plus importante du matériau MIL-53(Ga). En effet, dans le chapitre 3 nous avons calculé les propriétés mécaniques des phases *large pore* des deux matériaux. Les valeurs minimales des modules de Young et de cisaillement que nous avons obtenues sont respectivement pour la MIL-53(Al)-lp de 0.90 GPa et de 0.35 GPa, et pour la MIL-53(Ga)-lp de 0.16 GPa et de 0.08 GPa. La MIL-53(Ga)-lp est donc plus faiblement résistante aux contraintes de compression mécanique et de cisaillement que la MIL-53(Al)-lp en raison de la plus faible énergie de liaison au niveau de la sphère de coordination du gallium. De plus, la compressibilité linéaire négative de la MIL-53(Ga)-lp est largement plus importante que celle de la MIL-53(Al)-lp, respectivement -1441 GPa et -257 GPa, pour les mêmes raisons.

Cette analyse des contributions énergétiques nous permet également d'estimer théoriquement les températures d'équilibre T_0 des deux matériaux. On trouve alors $T_0(\text{Al}) = 967 \text{ K}$ et $T_0(\text{Ga}) = 1172 \text{ K}$, si l'ordre des T_0 est correct, $T_0(\text{Ga}) > T_0(\text{Al})$, les valeurs obtenues sont bien trop élevées. Nous pouvons attribuer cela à l'approximation que nous avons faite sur le calcul de l'entropie du système. En effet, le calcul à partir des fréquences de vibration surestime très probablement la valeur de l'entropie des phases du matériaux.

6.4 Diagramme de phase en présence d'eau de la MIL-53(Ga)

Parallèlement à mes travaux, l'équipe de Dijon a mesuré les isothermes d'adsorption–désorption d'eau dans la MIL-53(Ga) dans la gamme de température 273 – 373 K, et deux isobares à 1 hPa et 8 hPa (figure 6.3). À partir de ces données expérimentales et du modèle osmotique développé au sein de l'équipe, David Bousquet, dans le cadre de sa thèse, a établi le diagramme de phase température–pression de la MIL-53(Ga) en présence d'eau. Les calculs quantiques de minimisation énergétique présentés à la section 6.2 et les calculs de dynamique moléculaire "premiers principe" réalisés par Volker Haigis ont permis de mieux comprendre le comportement en présence d'eau du matériau MIL-53(Ga). La phase *narrow pore* stable à température ambiante est non poreuse, en présence d'une très faible quantité d'eau on observe une déformation de la structure (structure *intermédiaire*, *int*) qui permet au matériau d'adsorber des molécules d'eau. Vers un remplissage de 0.2 molécules d'eau adsorbées par Ga on observe la transition vers la phase hydratée (np-H₂O). La première partie de l'isotherme (figure 6.4) correspond à l'adsorption de surface, puis l'adsorption dans la phase np-empty déformée. La marche verticale correspond à la transition structurale np-*int* → np-H₂O. Ce mécanisme est corroboré par des mesures de diffraction de rayons X *in situ*, à différents taux de remplissage.

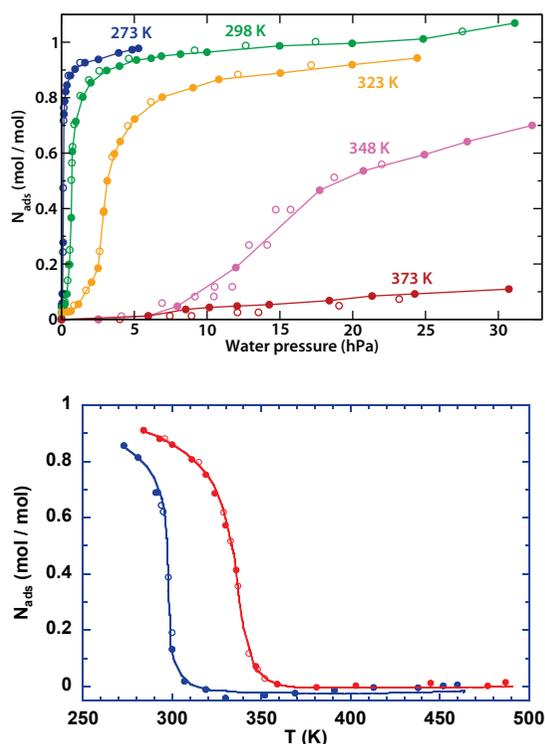


Figure 6.3 : Isothermes d'adsorption – désorption d'eau expérimentales (en haut) et isobares expérimentales (en bas) mesurées à 1 hPa (courbe bleue) et 8 hPa (courbe rouge).

Les paramètres du modèle thermodynamique osmotique ont donc été modifiés pour prendre en compte les deux étapes de la transition structurale. On remarque un très bon accord entre les isothermes mesurées expérimentalement et celles prédites par le modèle (figure 6.4). Le diagramme de phase température–pression de la MIL-53(Ga) en présence d'eau est présenté sur la

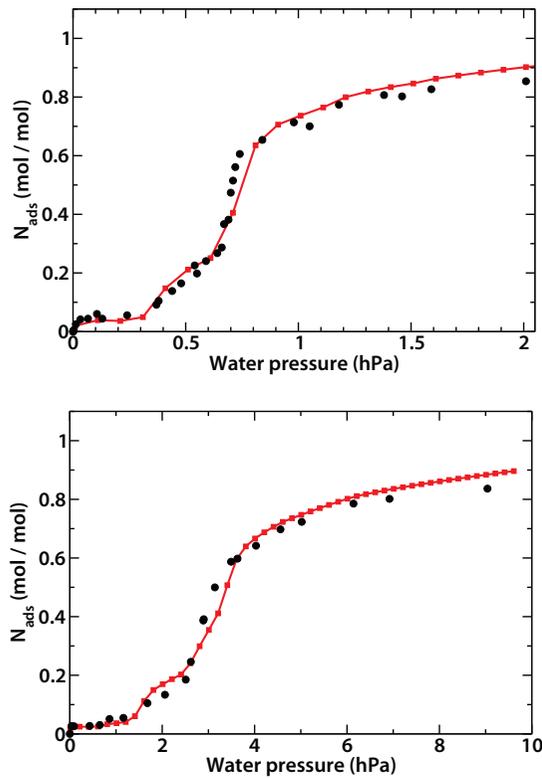


Figure 6.4 : Isothermes d'adsorption d'eau dans la MIL-53(Ga) à 298 K (en haut) et à 323 K (en bas). Les points expérimentaux sont représentés en noir et la courbe calculée par le modèle en rouge.

figure 6.5. Les domaines de stabilité de chacune des phases du matériau sont donnés en fonction des conditions thermodynamiques de température et de pression. Le domaine d'existence de la phase *intermédiaire*, notée *int*, est en excellent accord avec les données expérimentales. À pression ambiante, les deux phases stables du matériau sont la phase lp pour $T > T_0 = 450K$ et la phase np-empty pour $T < T_0$ (même si cela n'est pas facilement visible sur la figure 6.5 car la pression est en échelle logarithmique).

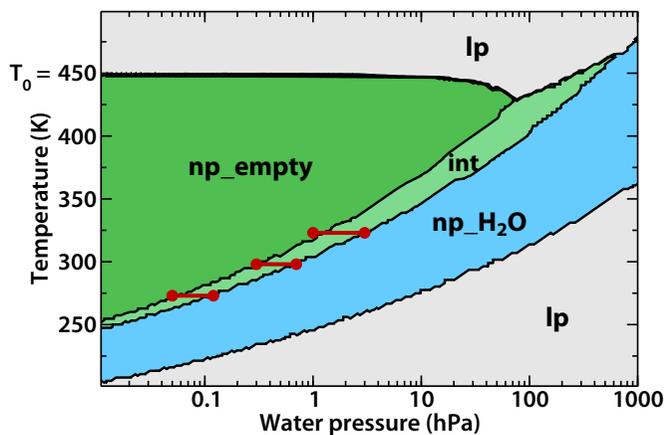


Figure 6.5 : Diagramme de phase température–pression de l’eau dans la MIL-53(Ga) indiquant le domaine de stabilité de chaque phase du matériau. Les segments rouges correspondent aux transitions déterminées expérimentalement.

6.5 Conclusion

Les calculs quantiques d'optimisation géométrique des différentes structures de la MIL-53(Ga) nous ont permis de montrer que la structure hydratée à basse température n'est pas une phase stable du matériau en l'absence des molécules d'eau. Cette structure hydratée (np-H₂O) résulte de la déformation de la phase *narrow pore* vide du matériau pour accommoder les molécules d'eau, un comportement similaire à celui des matériaux présentant le phénomène dit de gate opening. Les données expérimentales d'adsorption et les calculs quantiques "premiers principes" ont permis de confirmer ce résultat et de mettre en évidence l'existence d'une structure *intermédiaire* (notée *int*) entre la phase np-empty et la phase np-H₂O. Nous avons également montré que le comportement physico-chimique de la MIL-53-Ga(OH,F) est similaire à celui de la MIL-53(Ga) et présente comme les autres matériaux de la famille MIL-53(M) (M = Al, Cr, Fe ...) seulement deux phases métastables vides. Cependant, l'adsorption de molécules d'eau conduit à la formation de structures intermédiaires de la même manière qu'observé expérimentalement pour la MIL-53(Fe).[182] Cela nous permet donc de mettre en évidence l'influence de la nature du métal sur le comportement du matériau.

À partir de calculs quantiques, nous avons rationalisé la différence observée expérimentalement entre la MIL-53(Ga) et la MIL-53(Al). En effet, les orbitales plus diffuses du gallium facilitent la déformation de sa sphère de coordination. La phase *narrow pore* est donc la structure stable de la MIL-53(Ga) en conditions ambiantes, tandis que pour les autres matériaux de la famille MIL-53 c'est la phase *large pore* qui est favorisée.

Le phénomène de respiration du matériau MIL-53(Ga) en présence d'eau a été rationalisé dans une large gamme de température et de pression à travers l'établissement du diagramme de phase température–pression.

Cette étude est un exemple de la complémentarité des approches expérimentales et théoriques, qui ont permis de comprendre et de rationaliser le comportement de la MIL-53(Ga) en présence d'eau. Ce travail est un premier pas vers la compréhension de la stabilité mécanique et hydrothermale de la MIL-53(Ga).